ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΡΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗΣ»

ΕΚΠΟΝΗΣΗ:

ΕΛΕΝΗ ΜΑΡΙΝΑ ΚΛΩΝΙΖΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: ΜΑΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2009

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το κείμενο που ακολουθεί είναι αποτέλεσμα της βιβλιογραφικής και πειραματικής μελέτης τη επίδρασης της συγκέντρωσης και του pH υδατικών διαλυμάτων αλάτων στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης και πραγματοποιήθηκε από το Δεκέμβριο του 2008 έως το Μάιο του 2009 .

Για την προσπάθεια αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Β. Γκέκα για τη βοήθεια και την επιστημονική καθοδήγηση που παρείχε κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το μεταπτυχιακό φοιτητή Γ. Φουντούλη για την αμέριστη βοήθεια, την άριστη συνεργασία και το όμορφο κλίμα που υπήρχε στο εργαστήριο.

Τέλος, δεδομένες είναι οι ευχαριστίες στην οικογένεια μου για την υλική και ψυχολογική υποστήριξη καθ’όλη τη διάρκεια της ζωής μου και στους φίλους μου για τη μεγάλη ψυχολογική –και όχι μόνο- βοήθεια που μου παρέχουν σε κάθε περίπτωση.

Χανιά, Ιούνιος 2009

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εξετάζεται πειραματικά η επίδραση της συγκέντρωσης και του pH υδατικών διαλυμάτων KCl και $CaCl_2$ στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι Alfa Laval NF-99.

Πραγματοποιήθηκαν δύο μέθοδοι για τη μελέτη αυτών των παραγόντων οι οποίες είναι:

Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης σε υδατικά διαλύματα υψηλών , σχετικά, συγκεντρώσεων που περιείχαν και τα δύο είδη αλάτων (KCl και $CaCl_2$). Τα αποτελέσματα προέκυψαν με μέτρηση της σκληρότητας, για την προσέγγιση των δισθενών, και της αγωγιμότητας. Από αυτή τη μέθοδο προέκυψε η καλύτερη συγκράτηση των δισθενών κατιόντων, κάτι επιθυμητό, και η εμφάνιση του φαινομένου της πόλωσης της συγκέντρωσης σε ένα τμήμα των συγκεντρώσεων.

Η δεύτερη μέθοδος ήταν η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης και του pH σε υδατικά διαλύματα με μόνο ένα άλας (και πάλι KCl και $CaCl_2$) και γλυκόζη 1g/l. Η γλυκόζη προστέθηκε για να εξεταστεί η επίδραση ενός ουδέτερου μορίου στην απόδοση της μεμβράνης. Τα pH στα οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν pH=5, pH=7 και pH=9. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν ,για να καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος και ήταν κοινές και για τα δύο είδη αλάτων, ήταν: C_1= 1mM , C_2= 10mM, C_3= 50mM και C_4=100mM.

Ο προσδιορισμός της επίδρασης της γλυκόζης έγινε φασματοφωτομετρικά και προέκυψε ότι η παρουσία της δεν προκάλεσε κάποια μεταβολή στη συμπεριφορά και στη δομή της μεμβράνης, υπό την επίδραση των συγκεκριμένων παραγόντων αν και η συγκράτηση ήταν πάνω από 95% σε όλες τις περιπτώσεις.

Επίσης, αποδείχθηκε ότι αύξηση του pH προκαλεί αύξηση του συντελεστή συγκράτησης της μεμβράνης και για τα δύο είδη αλάτων, η οποία ήταν εντονότερη για τις μικρότερες συγκεντρώσεις, λόγω της μεγαλύτερης επίδρασης των ηλεκτροχημικών φαινομένων. Τα καλύτερα αποτελέσματα προκλήθηκαν για pH=9.Η επίδραση της συγκέντρωσης δεν προκάλεσε ιδιαίτερες μεταβολές στο συντελεστή συγκράτησης του KCl, ο οποίος ήταν πολύ υψηλός σε κάθε περίπτωση. Στα δισθενή, παρουσιάστηκε και πάλι το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης με αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή συγκράτησης. Στη ροή ,η επίδραση αυτών των παραγόντων δεν μπόρεσε να οδηγήσει σε σαφή συμπεράσματα, λόγω και της φύσης της μεθόδου. Πάντως δεν εμφανίστηκαν μεγάλες μεταβολές με την αύξηση των παραγόντων.

Η συγκεκριμένη μέθοδος θα οδηγήσει στη βελτιστοποίηση της μεθόδου και σε συνδυασμό με την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης αυτών και άλλων παραγόντων (όπως το ζ-δυναμικό, η ιοντική ισχύς, η θερμοκρασία κλπ) και θα οδηγήσει στην πλήρη κατανόηση της μεθόδου της νανοδιήθησης, η οποία μπορεί να έχει πολλαπλές χρήσεις.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 Εισαγωγή στην εργασία

Η νανοδιήθηση είναι μια διαδεδομένη και καθιερωμένη μέθοδος σε πολλές βιομηχανίες για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων και πιο συγκεκριμένα σε περιπτώσεις αφαλάτωσης και καθαρισμού νερών .

Στη νανοδιήθηση , ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της φόρτισης και του αποκλεισμού με βάση το μέγεθος. Η φόρτιση της μεμβράνης είναι θετική κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο και αρνητική πάνω από αυτό. Η απαγόρευση της φόρτισης των ιόντων εξαρτάται από τη φόρτιση της μεμβράνης, την ιοντική ισχύ και το σθένος των ιόντων. Τα δυο τελευταία επηρεάζουν τόσο την πυκνότητα φορτίου της μεμβράνης και το ισοηλεκτρικό σημείο. Ο αποκλεισμός μεγέθους εξαρτάται από τη δομή της μεμβράνης. Μια πιο πυκνή δομή οδηγεί σε χαμηλότερη διαπερατότητα. Επίσης, και ουδέτερα μόρια αλληλεπιδρούν με το φορτίο της μεμβράνης , κυρίως μέσω της δράσης της πολικότητας.

Δύο μηχανισμοί προτείνονται συχνά για να εξηγήσουν την αλλαγή στη ροή και την εκλεκτικότητα:

- η ιξώδης δράση/τριβή και
- η διόγκωση της μεμβράνης.

Μία αλλαγή στην ακτίνα Stokes της διαλυμένης ουσίας μπορεί σε συγκεκριμένες περιπτώσεις να είναι μια εναλλακτική εξήγηση. Η ιξώδης ηλεκτρική δράση αναμένεται να είναι γρήγορη ενώ η διόγκωση της μεμβράνης , η οποία περιλαμβάνει τον επαναπροσανατολισμό μεγάλων πολυμερών, είναι πιο αργή.

Επιπροσθέτως, η χημεία και οι ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων, κυρίως το pH και η σκληρότητα, έχουν σημαντική επίδραση στο φορτίο της μεμβράνης και στα χαρακτηριστικά των μορίων του διαλύματος. Το pH προσθέτει ή αφαιρεί πρωτόνια στις λειτουργικές ομάδες της μεμβράνης και των μορίων. Αυτό αλλάζει το φορτίο της μεμβράνης και το μέγεθος των πόρων της με επιπτώσεις στη νανοδιήθηση. Επίσης, τα κατιόντα (μονοσθενή και δισθενή) που έχουν σχέση με τη σκληρότητα αλληλεπιδρούν με τις μεμβράνες και έχουν αξιοσημείωτη επιρροή στην απόδοση της μεμβράνης και ειδικότερα στην απόθεση στη μεμβράνη. Εξαιτίας όλων αυτών των περίπλοκων αλληλεπιδράσεων που μπορούν να αναπτυχθούν μεταξύ των μεμβρανών και των ανόργανων και οργανικών ενώσεων του διαλύματος, ο προσδιορισμός του φορτίου της μεμβράνης , και ειδικότερα η μεταβλητότητα του με την ιοντική σύνθεση του υδατικού διαλύματος , είναι βασικός ώστε να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της απόθεσης (fouling) στη μεμβράνη και για να αυξηθεί η απόδοση της μεμβράνης.

Προηγούμενες έρευνες έχουν καταλήξει τόσο αυξημένη όσο και μειωμένη διαπερατότητα παρουσία αλάτων , εξαιτίας αλλαγών στη δομή της μεμβράνης. Το γεγονός ότι τα αποτελέσματα είναι αντιφατικά αποδεικνύουν ότι η αλληλεπίδραση αλάτων-μεμβράνης είναι σύνθετη *(Nilsson M., Trägardh G., Östergren K)*.

2.2 Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η θεωρητική και πειραματική μελέτη της επίδρασης βασικών ιδιοτήτων υδατικών διαλυμάτων αλάτων , όπως είναι η συγκέντρωση και το pH στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης. Η επίδραση στην απόδοση μετρήθηκε με βάση ιδιότητες όπως η αγωγιμότητα και η σκληρότητα μονοσθενών και δισθενών κατιόντων (συγκεκριμένα του K^+ και του Ca^{2+}) τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μεμβράνες

Μεγάλη ποικιλία μεμβρανών εφαρμόζεται σε διηθήσεις. Ως διήθηση (filtration) καλείται ο διαχωρισμός δύο ή περισσότερων συστατικών από ένα ρευστό, ο οποίος βασίζεται πρωταρχικά στη διαφορά μεγέθους. Στη συμβατική της χρήση, η διήθηση αναφέρεται στο διαχωρισμό μη αναμίξιμων στερεών σωματιδίων με υγρά ή αέρια ρεύματα διεργασίας. Η διήθηση μέσω μεμβρανών επεκτείνει αυτή την εφαρμογή, ώστε να περιλαμβάνει το διαχωρισμό διαλυμένων ουσιών από υγρά ρεύματα και τον διαχωρισμό μιγμάτων αερίων [*Cheryan* 1998].

Ο πρωταρχικός ρόλος μιας μεμβράνης είναι να ενεργεί ως ένα εκλεκτικό φράγμα (selective barrier). Επιτρέπει το πέρασμα ορισμένων συστατικών και συγκρατεί άλλα συστατικά ενός μίγματος. Κατά συνεκδοχή το διερχόμενο ρεύμα ή η συγκρατούμενη φάση εμπλουτίζεται σε ένα ή περισσότερα συστατικά. Στην ευρύτερη έννοια της η μεμβράνη θα μπορούσε να οριστεί ως μια «περιοχή ασυνέχειας παρεμβαλλόμενη ανάμεσα σε δύο φάσεις» [*Huang* and *Kammermeyer* 1984] ή ως «μια διακριτή, λεπτή, διεπιφάνεια η οποία τροποποιεί το πέρασμα χημικών ειδών, τα οποία έρχονται σε επαφή μαζί της. Αυτή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, δηλαδή εντελώς ομοιόμορφη στη σύνθεση και στη δομή, ή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι χημικώς ή φυσικώς ετερογενής.

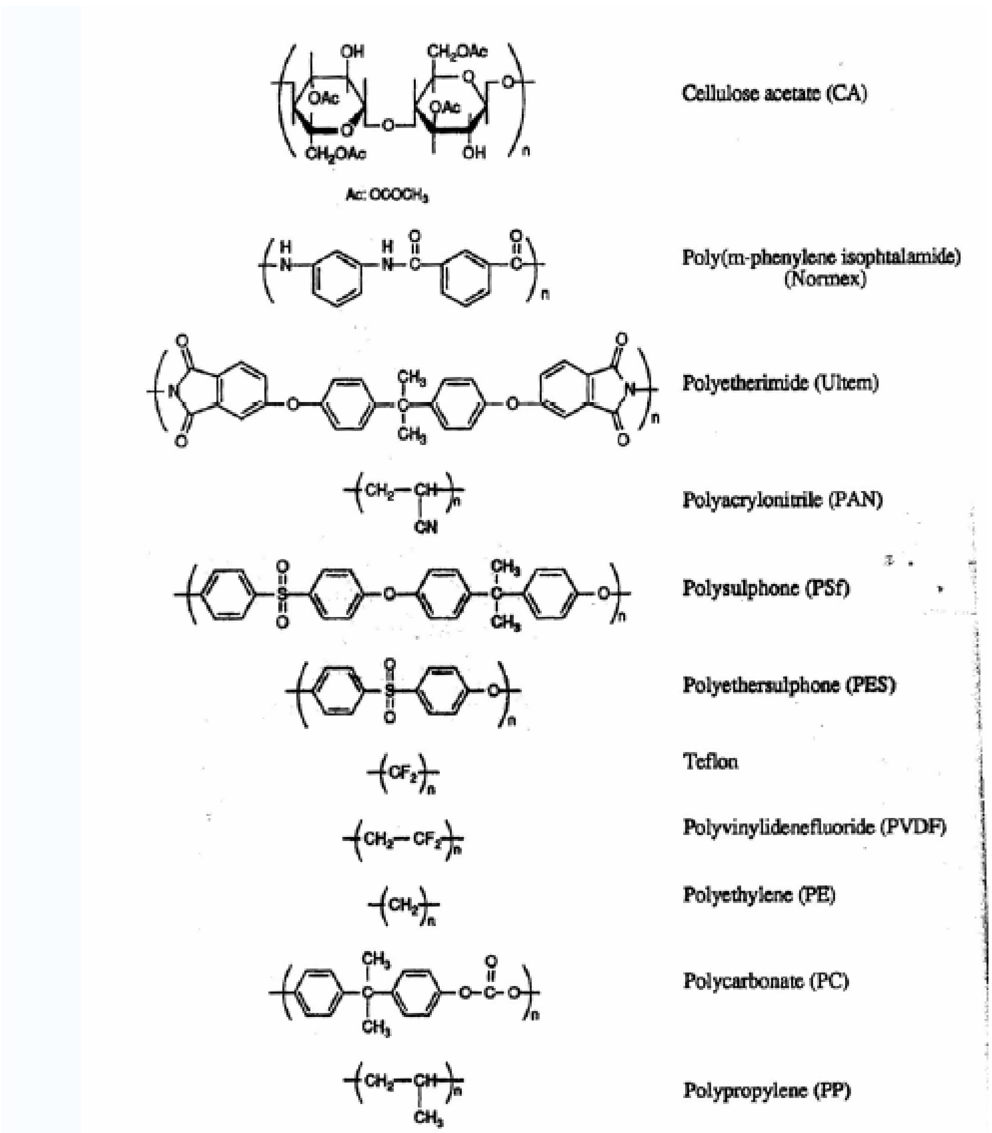
3.2. Παρασκευή Μεμβρανών

Η παρασκευή των μεμβρανών γίνεται με τη χρησιμοποίηση φυσικών ή χημικών μεθόδων (πιν.3.1) και ανάλογα με την περίπτωση λαμβάνονται μη πορώδεις μεμβράνες (μέγεθος πόρων μοριακής τάξεως, $d < 2$ nm) ή πορώδεις μεμβράνες (π.χ. έως και $d = 200 \mu m$) [*Baker* 2000, *Cheryan* 1998**,** *Zeman* 1998].

Πίνακας 3.1: *Μέθοδοι παρασκευής μεμβρανών*

Μέθοδοι	
Φυσικές Η μεμβράνη παρασκευάζεται κυρίως από ένα αρχικό διάλυμα πολυμερούς ή από ένα τήγμα πολυμερούς ή και από μια εύπλαστη πολυμερή μάζα, χωρίς τη συμμετοχή κάποιας χημικής αντίδρασης. Η τελική επιθυμητή μορφή της μεμβράνης επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κατάλληλου ακροστομίου μέσα από το οποίο συμπιέζεται το αρχικό διάλυμα ή το τήγμα	**Υλικά**
Διεργασία Αντιστροφής φάσης(Phase Inversion Process : Αναφέρεται στην παρασκευή ασύμμετρων μεμβρανών που προκύπτουν από το αρχικό διάλυμα πολυμερούς οι οποίες οφείλουν το πορώδες τους στην ακινητοποίηση (immobilization) του gel πολυμερούς πριν από τη πλήρη εξάτμιση ή απομάκρυνση (depletion) του διαλύτη. Υπάρχουν οι ακόλουθες παραλλαγές:	Πολυμερή: Οξικής κυτταρίνη, πολυαμίδιο, πολυπροπυλένιο, πολυαμίδιο πολυσουλφόνη, νιτροκυτταρίνη
-Εξάτμιση διαλύτη (Solvent evaporation) -Μεταβολή θερμοκρασίας(Temperature change) -Προσθήκη μέσου κατακρήμνισης (Precipitant addition)	
Διαμόρφωση σε ειδικό καλούπι και τήξη κοκκωδών κόνεων (Molding and sintering of fine -grain powders)	Κεραμεικά, οξείδια μετάλλων, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, πολυαιθυλένιο
Χημικές	
- Επιλεκτική εναπόθεση ενός μονομερούς πάνω σ' ένα κατάλληλο υπόστρωμα και ο εν συνεχεία πολυμερισμός μέσω της κατάλληλης χημικής αντίδρασης. - Πολυμερισμός από την αέρια φάση πάνω σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα. - Η επίστρωση ορισμένων πρωτοπολυμερών (prepolymers) πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και εν συνεχεία ακτινοβόληση (irradiation)	Πολυκαρβονικά, πολυεστέρες

Οι ιδιότητες μίας μεμβράνης μπορούν -είτε αμέσως μετά την παρασκευή της είτε και μετά από παρατεταμένη χρήση- να βελτιωθούν με κατάλληλη επεξεργασία. Αναφέρεται εδώ επιγραμματικά, η θερμική επεξεργασία για τη σταθεροποίηση της μεμβράνης, η αποσυμπίεση της μεμβράνης ή η κατάλληλη μηχανική διάνοιξη των πόρων της (πρακτικές που θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας) αλλά και τη χημική επανεπεξεργασία της μεμβράνης, με σκοπό την εισαγωγή π.χ. ενεργών ομάδων στο σώμα του πολυμερούς.



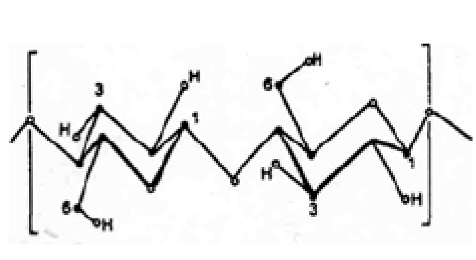
Εικόνα 3.1: *Μοριακές δομές κύριων οργανικών υλικών των μεμβρανών*

3.3 Είδη πολυμερικών μεμβρανών

Παρότι για την παρασκευή των μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερα από 130 υλικά ως πρώτες ύλες, λίγα έχουν επιτύχει εμπορικά και ακόμα λιγότερα έχουν εγκριθεί από το νόμο για χρήση τους στους τομείς των τροφίμων και των φαρμάκων. Κάποια από τα υλικά που χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή μεμβρανών, είναι τα πολυμερή οξική κυτταρίνη (cellulose acetate), πολυσουλφόνες (polysulfone) και πολυβινυλοδενεδιφθοριδιο (PVDF). (*Cheryan* 1998b).

3.3.1 Οξική κυτταρίνη

Η αρχική πρώτη ύλη, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών, είναι η κυτταρίνη η οποία είναι ένα πολυμερές από β-1,4 συνδεδεμένες μονάδες γλυκόζης. Η κυτταρίνη και τα παράγωγα της είναι, γενικά, ευθύγραμμα και άκαμπτα μόρια, σε σχήμα ράβδου. Κύρια πηγή της κυτταρίνης είναι ο πολτός των ξύλων ή τριχίδια βαμβακόσπορου (cotton linters), εάν και υπήρξε ενδιαφέρον για μικροκρυσταλική κυτταρίνη, η οποία είναι χημικά τροποποιημένος χαρτοπολτός.
Η οξική κυτταρίνη (CA) παραλαμβάνεται από την κυτταρίνη με ακετυλίωση (αντίδραση με οξικό ανυδρίτη, οξικό οξύ και θειικό οξύ). Μία ακόμα σημαντική φυσική ιδιότητα της κυτταρίνης είναι ο βαθμός πολυμερισμού της που είναι 100-200, δηλαδή μοριακό βάρος περίπου 25000-80000.



Εικόνα 3.2: *Δομή κυτταρίνης*

Τα πλεονεκτήματα της οξικής κυτταρίνης και των παραγώγων της ως υλικά μεμβρανών συνοψίζονται παρακάτω:

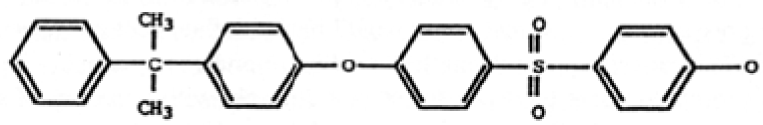
- Υδροφιλικότητα η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στην ελαχιστοποίηση του «στομώματος» (fouling) των μεμβρανών
- Υψηλές τιμές ροής για μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων
- Σχετικά εύκολη παρασκευή
- Χαμηλό κόστος

Ως μειονεκτήματα των μεμβρανών από οξική κυτταρίνη, αναφέρονται ενδεικτικά τα παρακάτω:

- Περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος: η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης είναι 30°C που είναι μειονέκτημα από την πλευρά της ροής (η υψηλή θερμοκρασία αυξάνει τη ροή) και της υγιεινής, αφού η χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας ευνοεί την ανάπτυξη μικροβίων
- Περιορισμένο εύρος pH: η επιτρεπόμενη περιοχή είναι 2-8 (συνήθως 3-6)
- Χαμηλή ανθεκτικότητα στο χλώριο
- Υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα κατά τη χρήση [*Cheryan* 1998b, *Merry* 1996].

3.3.2 Πολυσουλφόνες (PS)

Οι πολυσουλφόνες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στη δομή τους επαναλαμβανόμενων μονάδων διφαινυλο-σουλφονών (diphenylene sulfone). Η ομάδα -SO_2 είναι αρκετά σταθερή και κάθε ένα από τα μόρια του οξυγόνου διαθέτει δύο ζεύγη αδέσμευτων ηλεκτρονίων. Οι επαναλαμβανόμενοι δακτύλιοι φαινυλίου προσδίδουν στο μόριο υψηλό βαθμό ακινησίας, ακαμψίας και αντοχής. Τέλος, οι ομάδες φαινυλοσουλφονών (phenyl sulfone) διαθέτουν υψηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα. Οι πολυσουλφόνες χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως υλικά των μεμβρανών.



Εικόνα 3.3: *Δομή πολυσουλφόνης*

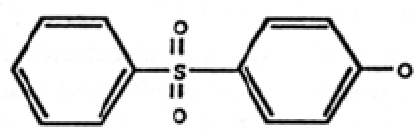
Τα κυριότερα πλεονεκτήματα τους αναφέρονται παρακάτω:

- Ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή: τυπικά ως ανώτατο όριο θερμοκρασίας θεωρούνται οι 75°C, αν και πολλοί κατασκευαστές υποστηρίζουν ότι οι μεμβράνες πολυσουλφόνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μέχρι 125 C.
- Ευρεία περιοχή του pH: οι PS μεμβράνες μπορούν να βρίσκονται συνεχώς εκτεθειμένες σε pH 1-13
- Αρκετά καλή αντοχή στο χλώριο
- Εύκολη κατασκευή
- Καλή χημική αντοχή στους αλειφατικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, στις αλκοόλες και στα οξέα

Μειονεκτήματα των πολυσουλφονών θεωρούνται τα χαμηλά όρια πίεσης και η υδροφοβικότητα, που δημιουργεί την τάση για αλληλεπίδραση με άλλες ουσίες [*Cheryan* 1998b, *Merry* 1996].

3.3.3 Πολυαιθεροσουλφόνη

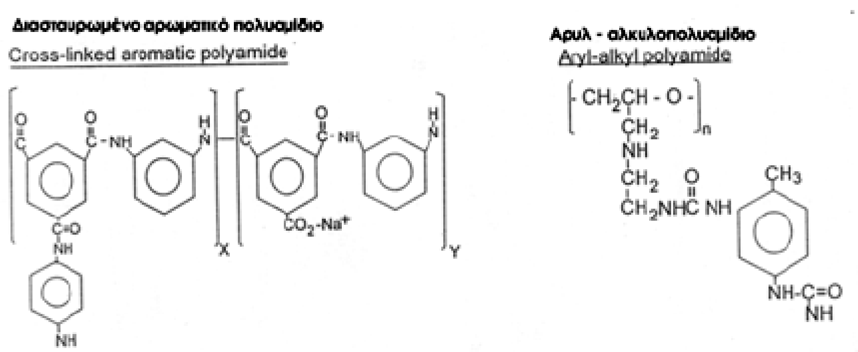
Αυτό το υλικό έχει ίδια χημική δομή και θερμικούς περιορισμούς με την πολυσουλφόνη. Επίσης υπάρχουν διαθέσιμες μεμβράνες με το ίδιο εύρος ελάχιστου μοριακού βάρους συγκράτησης (Molecular Weight Cut Off). Όμως. η απόδοση των μεμβρανών αυτού του τύπου μπορεί να διαφέρει σημαντικά όταν οι μεμβράνες έρχονται σε επαφή με υγρά διεργασιών [*Cheryan* 1998b, *Merry* 1996].



Εικόνα 3.4: *Δομή πολυαιθεροσουλφόνης*

3.3.4 Πολυαμιδικές μεμβράνες

Η τάξη αυτών των υλικών χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός αμιδικού δεσμού στη δομή τους (-CONH-). Οι συγκεκριμένες μεμβράνες δεν παρουσιάζουν κάποια από τα συσχετιζόμενα προβλήματα με τις μεμβράνες οξικής κυτταρίνης, π.χ. η αντοχή στο pH είναι μεγαλύτερη. Όμως δεν είναι τόσο ανθεκτικές στο χλώριο και παρουσιάζουν τάση στομώματος [*Cheryan* 1998b, *Merry* 1996].



Εικόνα 3.5: *Δομές πολυαμιδικών μεμβρανών*

3.3.5 Πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF)

Αυτό το υλικό είναι μια δημοφιλής επιλογή για τις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης. Προσφέρει όμοια όρια pH και θερμοκρασίας με την πολυσουλφόνη, αλλά έχει υψηλότερη αντοχή στους οξειδωτικούς παράγοντες όπως το χλώριο. Είναι διαθέσιμο ως ανισότροπη μεμβράνη [*Cheryan* **1998b**, *Merry* **1996**].

$$-CH_2-CF_2-$$

Εικόνα 3.6: *Δομή PVDF*

3.3.6 Πολυακρυνολιτρίλιο

Οι μεμβράνες, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από αυτό το υλικό είτε μόνο του είτε ως συμπολυμερές, θεωρούνται συχνά ότι είναι υδρόφιλες και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες σε σχέση με άλλες μεμβράνες [*Cheryan* 1998b, *Merry* 1996].

$$-CH_2- CH - (CN) -$$

Εικόνα 3.7: *Δομές πολυακρυνολιτριλίου*

3.3.7 Πολυπροπυλένιο

Οι μεμβράνες προπυλενίου μπορεί να παρασκευαστούν μέσω της διεργασίας θερμικής αντιστροφής και μέσω τήξης-εκβολής και τανυσμού. Βρίσκονται κυρίως σε μορφή κοίλων ινών. Είναι υδρόφοβες, σχετικά αδρανείς και μπορούν να αντέξουν σε ηπίως υψηλές θερμοκρασίες [*Cheryan* 1998b, *Merry* 1996].

$$-CH_2-CH(CH_3) -$$

Εικόνα 3.8: *Δομή πολυπροπυλένιου*

3.3.8 Αναγεννημένη κυτταρίνη

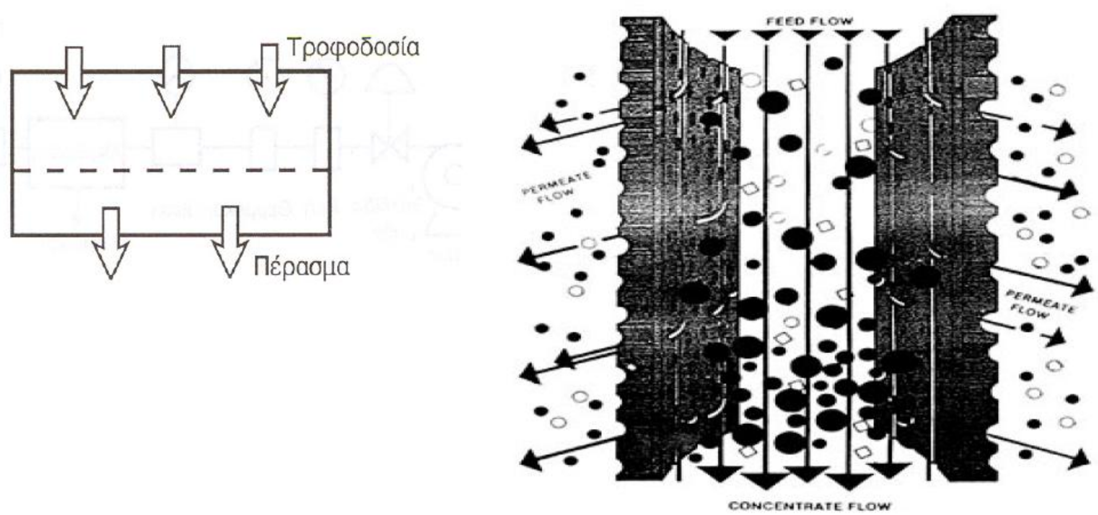
Οι μεμβράνες αναγεννημένης κυτταρίνης είναι πολύ υδρόφιλες και έχουν εξαιρετικές ιδιότητες μη δέσμευσης πρωτεϊνών. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε κοινούς διαλύτες όπως 70 % βουτανόλη και 70 % αιθανόλη και μπορεί να αντέξουν σε θερμοκρασίες μέχρι 750C [*Cheryan* 1998b, Merry 1996].

Εικόνα 3.8: *Δομή αναγεννημένης κυτταρίνης*

3.4 Διεργασίες μεμβρανών

Η ορολογία «Τεχνολογία των Μεμβρανών» περιλαμβάνει συγκεντρωτικά όλες τις τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός ή κλασματοποίηση συστατικών σε ένα διάλυμα. Το στοιχείο που επιτυγχάνει το διαχωρισμό σε κάθε τέτοια διαδικασία είναι η ημιπερατή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει επιλεκτικά σε κάποια είδη (μόρια, σωματίδια, μικροοργανισμούς) με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν, ενώ απορρίπτει κάποια άλλα. Παρακάτω φαίνεται η αρχή λειτουργίας μεμβρανών οι οποίες λειτουργούν με δρώσα δύναμη τη διαφορά πίεσης (σχ.3.2). Τέτοιες μεμβράνες είναι της μικροδιήθησης, της υπερδιήθησης, της νανοδιήθησης και της αντίστροφης όσμωσης.

Η μεμβράνη παρεμβάλλεται ανάμεσα στην τροφοδοσία και το πέρασμα ή διήθημα. Η φάση προς την πλευρά της τροφοδοσίας ονομάζεται υπόλειμμα και είναι συνήθως η φάση του συμπυκνώματος, δηλαδή περιέχει ότι δεν περνάει από τη μεμβράνη.



(α) *(β)*

Σχήμα 3.1*: Οι δύο τρόποι λειτουργίας μεμβρανών με δρώσα δύναμη τη διαφορά πίεσης. (α) Κατά μέτωπο τροφοδοσία (dead-end), β) Εφαπτομενική τροφοδοσία (cross-flow)*

Η φάση του υπολείμματος δεν ταυτίζεται απαραίτητα με τη φάση τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει μόνο στη μέθοδο της κατά μέτωπο τροφοδοσίας (dead end), η οποία χρησιμοποιείται στην κλασσική διήθηση και εν μέρει στην μικροδιήθηση. Στην υπερδιήθηση και στην νανοδιήθηση έχει επικρατήσει η μέθοδος της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow). Η εφαπτομενική τροφοδοσία έχει στόχο τον περιορισμό των εναποθέσεων υλικού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να καθυστερεί η υποβάθμιση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling).

Η πιο σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό με μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, είναι η διάμετρος (μέγεθος) των διαχωριζομένων σωματιδίων, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός είναι το φαινόμενο του κοσκινίσματος (sieving effect). Πρόκειται για το κλασσικό μηχανισμό διηθήσεως, όπως στους συνηθισμένους ηθμούς, μόνο που στις μεμβράνες ο διαχωρισμός επιτελείται κύρια στην επιφάνεια κι όχι στο βάθος, όπως στους ηθμούς (φίλτρα βάθους). Στην νανοδιήθηση ο μηχανισμός λειτουργίας είναι ο συνδυασμός κόσκινου, διάλυσης, διάχυσης και επαναδιάλυσης. Τέλος στην αντίστροφη όσμωση ο διαχωρισμός οφείλεται στη διάλυση/διάχυση και επαναδιάλυση.

Πιο αναλυτικά, στα φίλτρα βάθους τα σωματίδια συλλέγονται από επιφανειακές δυνάμεις και ακινητοποιούνται στις επιφάνειες ή μέσα στα κανάλια ροής, όπου μειώνουν την ενεργή διάμετρο των καναλιών, όμως συνήθως δεν τα φράζουν τελείως. Κατ' επέκταση ο διαχωρισμός γίνεται με πρόσκρουση των σωματιδίων στη στερεή επιφάνεια που είναι τοποθετημένη μέσα στο ρεύμα και ισχύει η αρχή της πρόσκρουσης, η οποία ως επί το πλείστον ισχύει για αέρια. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι ροϊκές που περνούν γύρω από μία σφαίρα και οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις πορείες που ακολουθούν τα σωματίδια. Τα σωματίδια που αρχικά κινούνται πάνω στις ροϊκές γραμμές μεταξύ Α και Β προσκρούουν στο στερεό και μπορούν να απομακρυνθούν εάν προσκολληθούν και δεν παρασυρθούν.

Αν χρησιμοποιηθούν ασύμμετρες πορώδεις μεμβράνες το υγρό διαπερνά μέσω ενός μηχανισμού διάλυσης-διάχυσης. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται από το λόγο των διαλυτοτήτων και το λόγο των διαχυτοτήτων και οι λόγοι αυτοί εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή της μεμβράνης και του υγρού. Η κινητήρια δύναμη είναι η διαβάθμιση της ενεργότητας ή της συγκέντρωσης στη μεμβράνη. Οι διαλυμένες ουσίες με μεγάλο βάρος κατακρατούνται κυρίως στο διάλυμα της τροφοδοσίας, επειδή η διαχυτότητα τους είναι χαμηλή και επειδή όταν τα μόρια έχουν σχεδόν το ίδιο μέγεθος με τους πόρους η διάχυση στους μικρούς πόρους παρεμποδίζεται κατά πολύ και έχουμε κόσκινο. Η θεωρία της διάχυσης στα υγρά δεν είναι τόσο ανεπτυγμένη όσο η αντίστοιχη θεωρία της διάχυσης στα αέρια. Οι διαχυτότητες στα υγρά είναι γενικά τέσσερις με πέντε τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις διαχυτότητες στα αέρια σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάχυση Brown λαμβάνει χώρα με τυχαία κίνηση των μορίων, όμως η μέση απόσταση ανάμεσα στις συγκρούσεις είναι μικρότερη από τη μοριακή διάμετρο, σε αντίθεση με τα αέρια, όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος του μορίου κατά μερικές τάξεις μεγέθους. Ακόμη η εξίσωση της διαχυτότητας εξαρτάται από τη διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, και από την ποικιλία των μορίων που υπάρχουν στο διάλυμα. Αλυσίδες ατόμων και μορίων (πολυμερή) παρεμποδίζουν την κίνηση των μορίων της διαλυμένης ουσίας που επρόκειτο να διαχυθεί μοριακά.

Παρακάτω ένας ενδεικτικός πίνακας με όλες τις διεργασίες μεμβρανών και τις πιθανές, βασικές ιδιότητες τους.

Πίνακας 3.2: *Ταξινόμηση των μεμβρανών*

Είδος μεμβράνης	Κινητήριος δύναμη	Μηχανισμός λειτουργίας	Δομή της μεμβράνης
MF	Διαφορά πίεσης (<1bar)	Κόσκινο	Πορώδες με μέγεθος πόρων τάξης του 1μm
UF	Διαφορά πίεσης (<10bar)	Κόσκινο	Πορώδες με μέγεθος πόρων τάξης 2-50nm
NF	Διαφορά πίεσης (>10bar)	Κόσκινο, διάχυση, διάλυση, επαναδιάλυση	Πορώδες με μέγεθος πόρων τάξης του 2nm
RO or HF	Διαφορά πίεσης (>30 bar)	διάχυση, διάλυση, επαναδιάλυση	Συμπαγής χωρίς πόρους

Πυκνότητα ροής ή απλώς ροή (Flux) είναι μια βασικότατη έννοια στην επιστήμη των μεμβρανών και ορίζει την ποσότητα του περάσματος στη μονάδα του χρόνου και της επιφάνειας της μεμβράνης. Σχετίζεται με τη δρώσα δύναμη με ένα απλό μοντέλο ευθείας αναλογίας:

Ροή = Διαπερατότητα * (Δρώσα Δύναμη)

Η δρώσα δύναμη νοείται σαν η διαφορά των τιμών μιας βασικής ιδιότητας ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης, την πλευρά του υπολείμματος και την πλευρά του περάσματος. Θεωρητικά, η βασική ιδιότητα για την μεταφορά μάζας ενός συστατικού προκύπτει πάντοτε να είναι το ηλεκτροχημικό του δυναμικό. Στην πράξη όμως χρησιμοποιούμε μία από τις παρακάτω συνιστώσες:

- τη διαφορά συγκέντρωσης ενός συστατικού
- τη διαφορά πίεσης
- τη διαφορά ηλεκτρικής τάσης

Εκτός από τη ροή του περάσματος, που εκφράζεται συνήθως σε λίτρα ανά ώρα και ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας της μεμβράνης, ένας άλλος σημαντικός συντελεστής απόδοσης είναι ο συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης για ένα δοσμένο συστατικό από τη μεμβράνη. Απόρριψη έχουμε όταν μιλούμε για διαχωρισμό στην επιφάνεια (για μεμβράνες) και συγκράτηση έχουμε όταν μιλούμε για φίλτρα βάθους. Κατ’ επέκταση αποτελεί μια σχέση συγκεντρώσεων του συστατικού στο υπόλειμμα και στο πέρασμα (όταν η τροφοδοσία ταυτίζεται με τη φάση του υπολείμματος, dead end) ή στη τροφοδοσία και στο πέρασμα, για εφαπτομενική διήθηση, και δίδεται σαν ποσοστό επί της εκατό:

$$R = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \cdot 100\% \qquad (1)$$

Όπου:

R : Συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης

C_f : Συγκέντρωση στην τροφοδοσία

C_p : Συγκέντρωση στο πέρασμα

Ως παράμετροι απόδοσης για μια ολόκληρη εγκατάσταση με ασυνεχή ροή, εκτός από αυτές που χαρακτηρίζουν την μεμβράνη, χρησιμοποιούνται επιπλέον:

- ο βαθμός ανάκτησης (%), πού αναφέρεται στη σχέση των όγκων περάσματος και τροφοδοσίας, με κύρια χρήση στην αντίστροφη όσμωση και στην ανάκτηση ύδατος.
- ο βαθμός ογκομετρικής μείωσης, που είναι η σχέση του τελικώς επιτυγχανομένου όγκου στο υπόλειμμα και του αρχικού όγκου τροφοδοσίας.
- ο βαθμός συμπύκνωσης ενός συστατικού, που είναι η σχέση της τελικής συγκέντρωσης στο υπόλειμμα με την αντίστοιχη αρχική στην τροφοδοσία.

Για τη συνεχή λειτουργία οι όγκοι αντικαθιστούνται με παροχές και οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στις παροχές τροφοδοσίας και του υπολείμματος.

Τα περιοριστικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην τεχνολογία των μεμβρανών περιλαμβάνουν το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης (CP- Concentration Polarization) και της εναπόθεσης συστατικών σε στερεή φάση πάνω στην επιφάνεια ή και μέσα στους πόρους της μεμβράνης γνωστό ως "στόμωμα" (colmatage). Η βασική διάκριση είναι ότι στην πόλωση συγκέντρωσης οι ουσίες βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης, παραμένουν όμως σε ενυδατωμένη φάση στο διάλυμα. Από τη στιγμή εκείνη, κατά την οποία η συγκέντρωση πλησίον της επιφάνειας της μεμβράνης υπερβεί μια κρίσιμη τιμή και οι ουσίες αρχίζουν να εναποθέτονται πάνω στη μεμβράνη ή και μέσα στους πόρους της, έχουμε την εκδήλωση του φαινομένου της στερεής εναπόθεσης (colmatage).

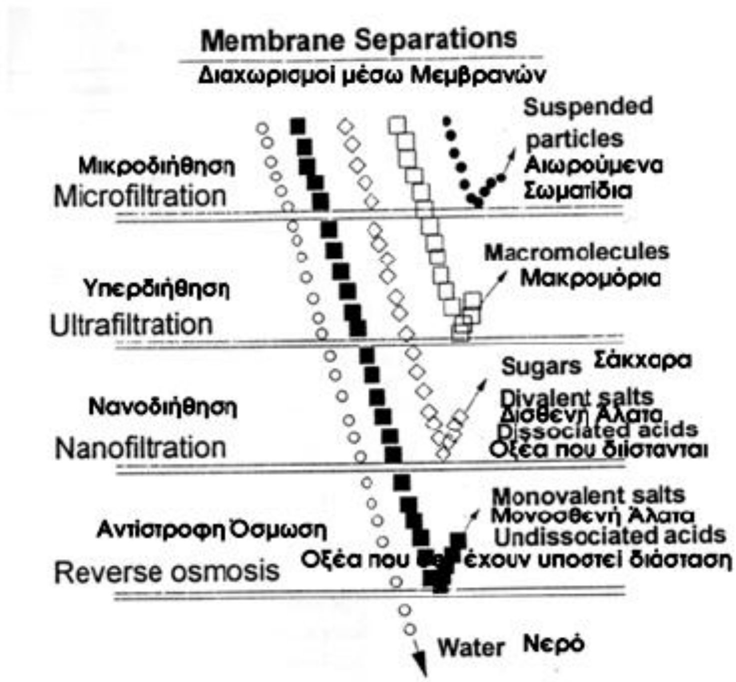
Η πόλωση, λοιπόν, της συγκέντρωσης μπορεί να θεωρηθεί σε μια πρώτη προσέγγιση ως πρώτη φάση ενός φαινομένου και προστάδιο για τη δεύτερη, που είναι η στερεή εναπόθεση. Ακόμη η πόλωση της συγκέντρωσης εμφανίζεται όταν υφίσταται σωματίδια στη φάση του οριακού στρώματος σωματίδια $<0,1\mu m$ αφού, τότε η όσμωση είναι σημαντική. Οι επιπτώσεις των δυο φαινομένων είναι οι εξής:

- Και τα δύο φαινόμενα μειώνουν την πυκνότητα ροής (flux)

- Οι επιπτώσεις είναι διαφορετικές όσον αφορά στο βαθμό απόρριψης. Η πόλωση της συγκέντρωσης τον μειώνει λόγω της ανάπτυξης δευτερεύουσας δρώσας δύναμης (συγκέντρωσης μεταξύ συμπυκνώματος και υπερδιηθήματος). Πιο αναλυτικά, όταν έχουμε νερό και διαλυμένη ουσία που θέλουμε να συγκρατήσουμε, η απόρριψη του νερού μειώνεται με την πόλωση λόγω της μικρότερης πυκνότητας ροής του νερού και επειδή η μεγαλύτερη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια αυξάνει την πυκνότητα ροής της διαλυμένης ουσίας. Αντίθετα, η στερεή εναπόθεση αυξάνει την απόρριψη λόγω μείωσης της διαμέτρου των πόρων (μερικό φράξιμο των πόρων, στένωση εσωτερικής διαμέτρου στο κανάλι ενός πόρου).

Τα δύο αυτά φαινόμενα είναι έτσι και αλλιώς ανεπιθύμητα και οι τρόποι αντιμετώπισής τους ποικίλλουν. Η πρόληψη και εδώ είναι φυσικά προτιμότερη από την καταπολέμηση των φαινομένων, όταν έχουν ήδη εκδηλωθεί. Μία μέθοδος πρόληψης είναι η λειτουργία με τον τρόπο της εφαπτομενικής διήθησης και μάλιστα με αυξημένες εφαπτομενικές ταχύτητες. Η λύση αυτή πάντως δεν είναι εφικτή όταν πρέπει να αποφεύγεται η διατμητική καταπόνηση ορισμένων συστατικών, π.χ. ευπαθών πρωτεϊνών. Άλλοι τρόποι που έχουν δοκιμαστεί από κατασκευαστές μεμβρανών περιλαμβάνουν περιστρεφόμενες διατάξεις, όπου η μεμβράνη περιστρέφεται μέσα στο φυσίγγιό της και η πολλά υποσχόμενη μέθοδος της Pall Filtration, που αφορά δονούμενη μεμβράνη, ώστε να μην ευνοείται και να καταπνίγεται εν τη γενέσει της κάθε τάση για εναπόθεση.

Στις μεθόδους καταπολέμησης ανήκει η περιοδική αναστροφή της ροής (back flushing), δηλαδή να υποχρεώνεται με κατάλληλη διάταξη κάποια ποσότητα του περάσματός να περάσει στη φάση του συμπυκνώματος. Καθώς αυτό λύνει το πρόβλημα των εναποθέσεων, συνεπάγεται μείωση της ποσοτικής απόδοσης (flux).



Σχήμα 3.2: *Διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών με δρώσα δύναμη την πίεση*

3.4.1 Ορολογία για τις διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση

<u>Κελί Μεμβράνης και Μονάδα (Membrane Module and Plant)</u>

Είναι η μικρότερη πρακτικώς μονάδα, η περιέχουσα μία ή περισσότερες μεμβράνες και τις δομές υποστήριξης [*Gekas* 1988, *Koros* et al. 1996, *Γκέκας* 2000].

<u>Διαμορφώσεις της Μεμβράνης (Membrane Configurations)</u>

Είναι οι χωροταξικές διατάξεις της μεμβράνης, δηλαδή αν η μεμβράνη είναι επίπεδη (plate),σωληνοειδής (tubular), ελικοειδής (spiral wound) ή κοίλων ινών (hollow fibres) [*Gekas* 1988, *Koros* et al. 1996, *Γκέκας* 2000].

Τροφοδοσία (Feed)

Τροφοδοσία είναι η ποσότητα του υγρού που εισέρχεται σε ένα κελί μεμβράνης ή μονάδα ανά μονάδα χρόνου [*Gekas* 1988, *Koros* et al. 1996, *Γκέκας* 2000].

Πέρασμα ή Δίοδος (Permeate)

Είναι το μέρος της τροφοδοσίας, το οποίο περνάει δια μέσου της μεμβράνης [*Gekas* 1988, *Koros* et al. 1996, *Γκέκας* 2000].

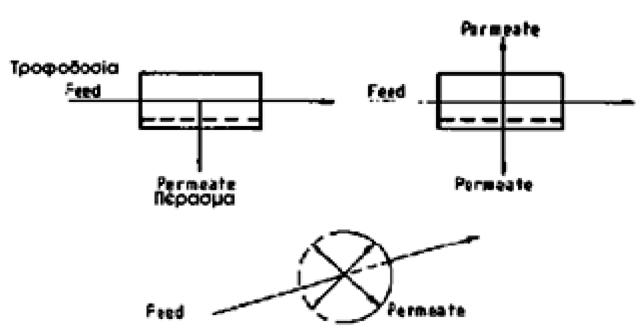
Συγκρατηθείσα Φάση ή Υπόλειμμα (Retentate)

Είναι η φάση που δεν περνάει δια μέσω της μεμβράνης [*Gekas* 1988, *Koros* et al. 1996, *Γκέκας* 2000].

3.4.2. Τρόποι λειτουργίας

Διήθηση Εφαπτομενικής Τροφοδοσίας (Cross-flow filtration)

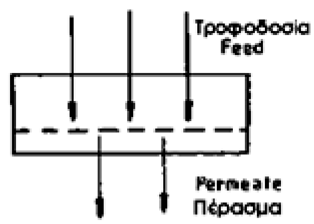
Είναι τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία (feed) ρέει παράλληλα προς τη μεμβράνη ενώ το πέρασμα (permeate) έχει εγκάρσια διεύθυνση ροής (Σχ. 3.3) [*Γκέκας* 2000, *Koros* et al. 1996, *Gekas* 1988, *Moyers* et al 1999].



Σχήμα 3.3: *Τρόποι λειτουργίας*

Διήθηση Μετωπικής Τροφοδοσίας (Dead –end filtration)

Είναι τρόπος λειτουργίας όπου ολόκληρη η τροφοδοσία εξαναγκάζεται να περάσει διαμέσου της μεμβράνης (Σχ.3.4) [*Γκέκας* 2000, *Koros* et al. 1996, *Gekas* 1988, *Moyers* et al 1999].



Σχήμα 3.4: *Διήθηση μετωπικής λειτουργίας*

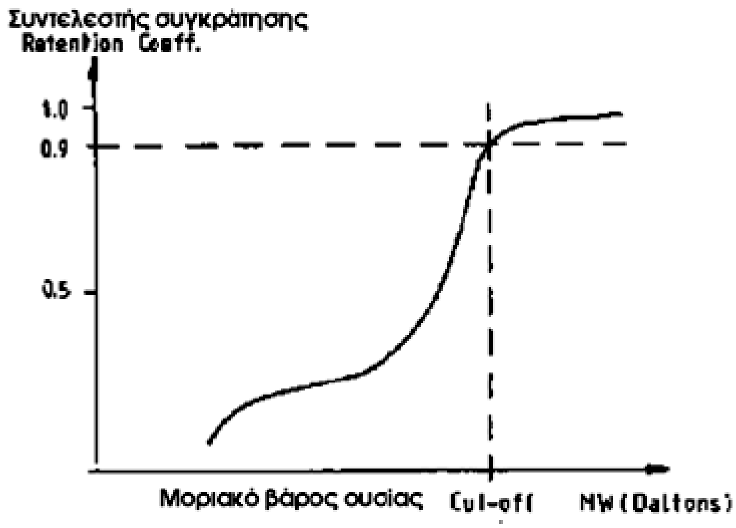
Συνεχής (Continuous)

Είναι ο τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία συνεχώς οδηγείται στη μονάδα, ενώ το συγκρατηθέν ρεύμα (retentate) και το πέρασμα (permeate) συνεχώς απομακρύνονται από τη μονάδα στην επιθυμητή συγκέντρωση συστατικών [*Γκέκας* 2000, *Koros* et al. 1996, *Gekas* 1988, *Moyers* et al. 1999].

3.4.3 Παράμετροι απόδοσης μεμβράνης (Membrane performance parameters)

Ελάχιστο Μοριακό Βάρος συγκράτησης ουσίας (cut-off)

Χαρακτηρίζει μια μεμβράνη δηλώνοντας τα μικρότερου μοριακού βάρους συστατικά τα οποία συγκρατούνται σε ένα δοσμένο συντελεστή συγκράτησης, συνήθως 0.90 (βλέπε σχ. 3.5)



Σχήμα 3.5: *Καθορισμός ελάχιστου μοριακού βάρους συγκρατούμενης ουσίας (cut – off) μέσω του διαγράμματος συντελεστή συγκράτησης – μοριακού βάρους*

Ροή (Flux)

Είναι ο όγκος ή η μάζα του περάσματος ή οποιουδήποτε συστατικού στο πέρασμα, που διέρχεται δια μέσου της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου. Συμβολίζεται με *J* **.** Μονάδες είναι:

- ογκομετρική ροή $m \cdot s^{-1}$ ή $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$,
- ροή μάζας $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$,
- μοριακή ροή $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$,
- ροή αεριού $Nm^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$.

Ο ορισμός είναι γενικός και περιλαμβάνει οποιοδήποτε υγρό ή αέριο σε ένα υγρό ρεύμα [*Gekas* 1988**,** *Koros* et al. 1996].

Διαπερατότητα (Permeability)

Η ροή ενός συστατικού μέσα από τη μεμβράνη ανά μονάδα ωθούσας δύναμης. Συμβολίζεται με L [*Gekas* 1988, *Koros* et al. 1996].

3.5 Νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση είναι μια από τις πιο σύγχρονες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες με δρώσα δύναμη την πίεση. Είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνά σε νερά με χαμηλά συνολικά στερεά, όπως τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα με σκοπό την απομάκρυνση πολυσθενών κατιόντων και την απολύμανση υποπροϊόντων πρόδρομων ουσιών, όπως είναι οι φυσικές και συνθετικές ουσίες οργανικής ύλης.

Καλύπτει την περιοχή ανάμεσα στην υπερδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό σωματιδίων 10^{-3}-10^{-2} μm. Ο τύπος των υγρών που διαπερνά τη μεμβράνη της νανοδιήθησης είναι το νερό, πολύ μικρού μεγέθους μόρια καθώς και ιόντα. Εξαιτίας αυτού χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητή η μείωση της σκληρότητας και η απομάκρυνση ιόντων που την προκαλούν.

Στη νανοδιήθηση και γενικότερα στην περίπτωση των πορωδών δομών ισχύει ο μηχανισμούς της ημιπερατότητας δηλαδή το «φαινόμενο κοσκινίσματος» (sieving effect), όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορά μεγεθών. Σύμφωνα με τον απλό αυτό μηχανισμό, σε μια ρευστή φάση που περιέχει μόρια ή/και σωματίδια και η οποία αναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης, τα μόρια ή τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, δεν μπορούν να περάσουν δια-μέσου της μεμβράνης, αντίθετα με τα μικρότερα που έχουν τη τάση να περνούν. Στη συνέχεια, γίνεται διάχυση των υγρών που περνούν, διάλυση τους και επαναδιάλυση τους στην τροφοδοσία.

Κρίσιμες ιδιότητες της μεθόδου, οι οποίες επηρεάζουν και την απόδοση της διεργασίας, είναι η διαφορά πίεσης (δρώσα δύναμη) εγκάρσια της μεμβράνης, το ηλεκτροχημικό δυναμικό το οποίο επηρεάζει τη μεταφορά των ουσιών και η ταχύτητα του ρευστού στη μεμβράνη. Σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία, στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία.

3.5.1 Πόλωση συγκέντρωσης -ΠΣ (concentration polarization - CP)

Επειδή τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας διαπερνούν τη μεμβράνη με διαφορετικούς ρυθμούς, βαθμίδες συγκέντρωσης εμφανίζονται στο υγρό και στις δύο άκρες της μεμβράνης. Το φαινόμενο καλείται πόλωση συγκέντρωσης – ΠΣ (concentration polarization). Αν τα διαλύματα δεν αναδεύονται καλά, οι βαθμίδες συγκέντρωσης δημιουργούνται και στις δύο πλευρές της μεμβράνης [*Baker* 2000c]. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν μεταφορά μάζας ή θερμότητας κατά μήκος μιας διεπιφάνειας. Αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης δημιουργεί μια οπισθέλκουα ροή διάχυσης στον κύριο όγκο του ρεύματος τροφοδοσίας (diffusive flow), αλλά ύστερα από μια δοσμένη χρονική περίοδο επέρχονται συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η ροή της διαλυμένης ουσίας προς την επιφάνεια της μεμβράνης λόγω συναγωγής θα εξισορροπηθεί από τη ροή της διαλυμένης ουσίας μέσα από τη μεμβράνη συν την ροή διάχυσης από την επιφάνεια της μεμβράνης (σχ. 3.6) ［*Porter* 1972, *Mulder* 1995, *Cheryan* 1998c］:

$$Jc + D\frac{dc}{dx} = Jc_p \qquad (2)$$

Οι οριακές συνθήκες

$$\begin{aligned} x = 0 &\rightarrow c = c_m \\ x = \delta &\rightarrow c = c_b \end{aligned} \qquad (3)$$

και η ολοκλήρωση της εξ. (2) οδηγεί στη σχέση του μοντέλου του λεπτού υμένα (stagnant film –model) [*Zydney* 1996d]:

$$\ln\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \frac{j\delta}{D}$$

$$ή \qquad (4,5)$$

$$\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = e^{\frac{J\delta}{D}}$$

Όμως ο λόγος του συντελεστή διάχυσης προς το πάχος του οριακού στρώματος καλείται συντελεστής μεταφοράς μάζας k και εάν εισάγουμε τον πραγματικό συντελεστή συγκράτησης Rint [*Mulder* 1995, *Field* 1996]:

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m}$$

Έτσι η εξίσωση 5 παίρνει τη μορφή:

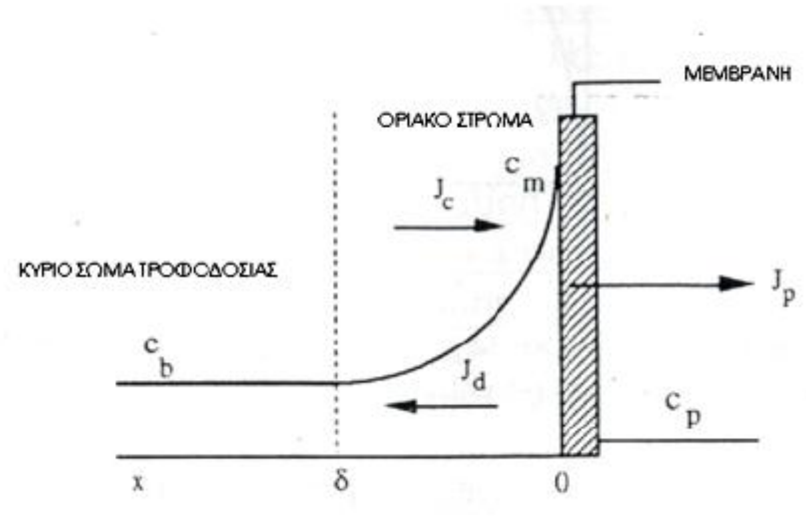
$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{e^{\frac{J}{k}}}{R_{int} + (1 - R_{int})e^{\frac{J}{k}}}$$

Ο λόγος cm/cb ονομάζεται ενδεικτική σταθερά της συγκέντρωσης πόλωσης (concentration polarization modulus). Αυτός ο λόγος αυξάνει με αύξηση της ροής του διαλύτη J, με αύξηση του πραγματικού συντελεστή συγκράτησης Rint, και με τη μείωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας [*Mulder* 1995, *Baker* 2000c]. Όταν η διαλυμένη ουσία συγκρατείται πλήρως από τη μεμβράνη (Rint=1.0 και cp=0) η εξ.(5) γίνεται:

$$\frac{c_m}{c_b} = e^{\frac{J}{k}} \qquad (6)$$

Η εξίσωση (6) είναι η βασική εξίσωση για τη συγκέντρωση πόλωσης, η οποία σε απλή μορφή φανερώνει τους δύο παράγοντες (τη ροή και το συντελεστή μεταφοράς μάζας) και την προέλευση τους (μεμβράνη και ρευστοδυναμική) υπεύθυνους για το φαινόμενο. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας συνδέεται με το αριθμό Sherwood (Sh)

Από τα ανωτέρω φαίνεται ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας k είναι κυρίως συνάρτηση της ταχύτητας ροής της τροφοδοσίας (υ), του συντελεστή διάχυσης της διαλυμένης ουσίας (D), της πυκνότητας, του ιξώδους και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κελιού της μεμβράνης. Αυτές οι ιδιότητες (συντελεστής διάχυσης, ιξώδες η, και πυκνότητα ρ) ελάχιστα μεταβάλλονται στην οριζόντια διεύθυνση. Αλλά στην κάθετη διεύθυνση δεν μπορούν να θεωρηθούν σταθερές λόγω της συγκέντρωσης πόλωσης. Εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων στο τοίχωμα της μεμβράνης οι φυσικές ιδιότητες μεταβάλλονται τόσο πολύ έτσι ώστε οι εμπειρικές συσχετίσεις του συντελεστή μεταφοράς μάζας δεν μπορούν να περιγράψουν τη μεταφορά μάζας [*Mulder* 1995]. Η έκταση του εν λόγω φαινομένου μπορεί να μειωθεί με το χειρισμό της ροής J και του συντελεστή μεταφοράς μάζας k. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας εξαρτάται και από την ταχύτητα ροής. Επειδή ο συντελεστής διάχυσης δεν μπορεί να αλλάξει (μόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας), ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση της ταχύτητας τροφοδοσίας κατά μήκος της μεμβράνης και με την αλλαγή του γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κελλιού της μεμβράνης. Για ένα δοσμένο κελί μεμβράνης, η ταχύτητα μετωπικής τροφοδοσίας είναι πολύ σημαντική μεταβλητή (crossflow velocity).



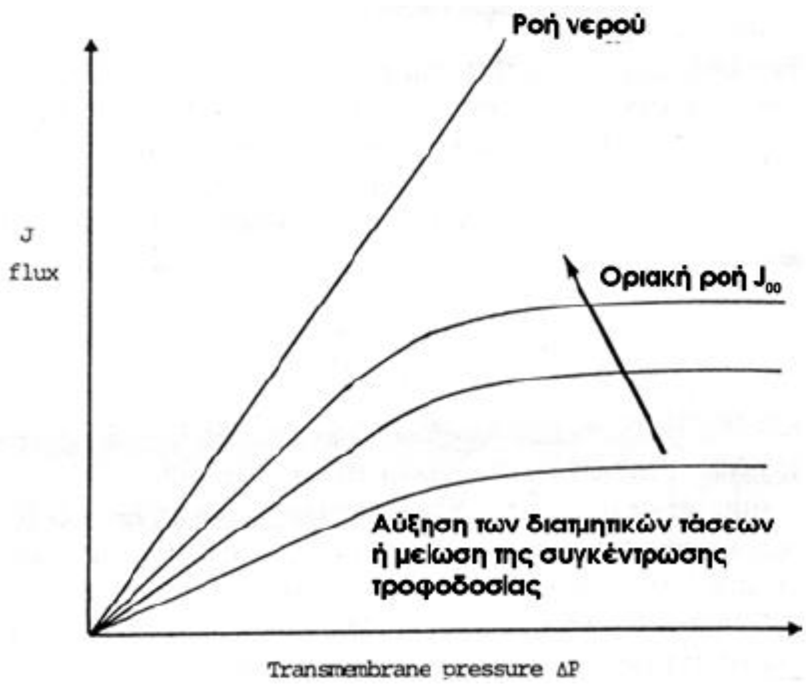
Σχήμα 3.6: *Προφίλ πόλωσης συγκέντρωσης*

3.5.2 Μοντέλα περιγραφής της συγκέντρωσης πόλωσης

Γενικότερα, η ροή του καθαρού νερού μέσω της μεμβράνης είναι απευθείας ανάλογη της εφαρμοζόμενης πίεσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$J = \frac{\Delta P}{n \cdot R_m} \qquad (7)$$

όπου Rm είναι η υδροδυναμική αντίσταση της μεμβράνης (σημείωση: αρκετές φορές αναφέρεται και η υδραυλική διαπερατότητα LP=1/ηRm). Η υδροδυναμική αντίσταση Rm είναι μια σταθερά της μεμβράνης και δεν εξαρτάται από τη σύσταση τροφοδοσίας ή την εφαρμοζόμενη πίεση. Όταν όμως προστεθεί διαλυμένη ουσία στο νερό η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική. Με την αύξηση της πίεσης η ροή αυξάνεται, αλλά ύστερα από την εφαρμογή μιας συγκεκριμένης (ελάχιστης) πίεσης, η ροή δεν αυξάνεται άλλο με αύξηση της πίεσης (σχ. 3.7). Η μέγιστη αυτή ροή ονομάζεται οριακή ροή (limitation flux) J∞ [*Field* 1996].



Σχήμα 3.7:*Οριακή ροή κατά τη διάρκεια της πόλωσης της συγκέντρωσης*

Αυτό το φαινόμενο εξηγείται ως εξής: Τα μόρια του διαλύτη (νερού) διαπερνούν τη μεμβράνη, αλλά τα μεγαλύτερα μόρια της διαλυμένης ουσίας συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Εξαιτίας του μεγέθους τους, ο ρυθμός με τον οποίο με τον οποίον τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διαχέονται από την επιφάνεια της μεμβράνης στο κύριο σώμα του διαλύματος είναι σχετικά μικρός. Αυτές οι διαλυμένες ουσίες γίνονται τόσο συμπυκνωμένες στην επιφάνεια της μεμβράνης οπότε ένα στρώμα gel σχηματίζεται και δρα ως ένα δευτερεύον στρώμα στη ροή δια μέσω της μεμβράνης. Ο σχηματισμός αυτού του στρώματος στην επιφάνεια των μεμβρανών παράγει μια οριακή ροή ή ένα πλατό ροής. Με τη δημιουργία αυτού του στρώματος, η αύξηση της εφαρμοζόμενης πίεσης δεν αυξάνει την ροή αλλά απλά αυξάνει το πάχος αυτού του στρώματος [*Mulder* 1995, *Field* 1996, *Zydney* 1996d, *Cheryan* 1998c].

3.5.3 Το φαινόμενο του στομώματος

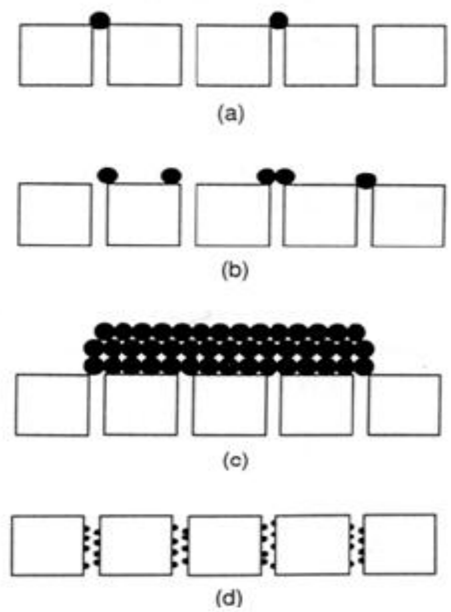
Ένα πολύ περιοριστικό βήμα στην τεχνολογία μεμβρανών είναι το φαινόμενο του «στομώματος» (fouling). Το φαινόμενο του fouling παρουσιάζεται ως μια συνεχής πτώση της ροής περάσματος με το χρόνο. Με τον πιο αυστηρό ορισμό, η πτώση της ροής θα πρέπει να λαμβάνει χώρα όταν όλες οι παράμετροι λειτουργίας, όπως η πίεση, ο ρυθμός ροής, η θερμοκρασία, και συγκέντρωση τροφοδοσίας, παραμένουν σταθερά. Επειδή οι συνεπειές του φαινομένου είναι σημαντικές, την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού εκδήλωσης του φαινομένου και τον μετριασμό των συνεπειών του [*Cheryan* 1996c].
Το είδος του διαχωρισμού διήθησης και ο τύπος της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης καθορίζουν την έκταση του στομώματος. Οι ουσίες που προκαλούν στόμωμα (foulants) μπορεί να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [*Fane* et al. 1987, *Cheryan* 1996c**,** *Zydney* 1996e**,** *Field* 1996]:

- Οργανικές (μακρομόρια, βιολογικές ουσίες κ.α.)
- Ανόργανες (υδροξείδια μετάλλων, άλατα ασβεστίου κ.α.)
- Particulates

Το φαινόμενο του στομώματος είναι πολύ συγκεκριμένο για μια δεδομένη εφαρμογή. Το φαινόμενο του στομώματος (fouling) για ένα διάλυμα εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές παραμέτρους όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς ή το υλικό της μεμβράνης.

Το φαινόμενο του στομώματος (fouling) μπορεί να διακριθεί σε επιφανειακό (surface fouling) και μπλοκάρισμα των πόρων. Διακρίνονται διάφοροι τρόποι μπλοκαρίσματος των πόρων (σχ. 3.8), οι οποίοι είναι συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος στερεού/διαλυμένης ουσίας σε σχέση με την κατανομή πόρων της μεμβράνης [*Field* 1996]:

- ➢ πλήρης μπλοκάρισμα των πόρων - η είσοδος του πόρου είναι σφραγισμένη
- ➢ γεφύρωμα πόρων – μερική παρεμπόδιση της εισόδου των πόρων.
- ➢ εσωτερικό μπλοκάρισμα των πόρων - υλικό που δεν κατακρατείται από τη μεμβράνη προσροφάται ή παγιδεύεται στο τοίχωμα των πόρων ή στο υπόστρωμα της μεμβράνη



Σχήμα 3.7: *Μηχανισμοί στομώματος (fouling) των μεμβρανών (a) πλήρες μπλοκάρισμα πόρων, (β) μερικό μπλοκάρισμα πόρων, (c) σχηματισμός στρώματος «cake», (d) εσωτερικό μπλοκάρισμα πόρων*

3.6 Έννοιες και παράγοντες της Θερμοδυναμικής και της Φυσικοχημείας που επηρεάζουν την απόδοση της μεμβράνης

Η απόδοση της μεμβράνης επηρεάζεται και από άλλα μεγέθη εκτός από την πίεση, τη συγκέντρωση και το pH που ήδη έχουν αναφερθεί. Αυτά τα μεγέθη δεν είναι ορατά δια «γυμνού οφθαλμού» και είναι απαραίτητη η θεωρητική εξέταση τους. Κάποια από αυτά τα μεγέθη αναφέρονται και αναλύονται παρακάτω:

3.6.1 Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα (conductance) L ορίζεται ως το αντίστροφο της ωμικής αντίστασης:

$$L = 1/R \qquad (8)$$

Άλλο σύμβολο της αγωγιμότητας που υπάρχει στη βιβλιογραφία είναι το S . Η μονάδα της αγωγιμότητας είναι η αντίστροφη της μονάδας αντίστασης, ohm (Ω) και λέγεται Siemens (S).

Η ειδική αγωγιμότητα (conductivity) κ σχετίζεται με την αγωγιμότητα του εκάστοτε διαλύματος μέσω μιας γεωμετρικής παραμέτρου χαρακτηριστικής του μετρητικού οργάνου: $\kappa = L\theta$, όπου θ ή u είναι η γεωμετρική παράμετρος του οργάνου.
Για τη σύγκριση των αγωγιμοτήτων και ειδικών αγωγιμοτήτων διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις ορίζεται η μοριακή (molar) ή ισοδύναμη αγωγιμότητα (equivalent conductivity) η οποία προκύπτει από την αγωγιμότητα κανονικοποιώντας ως προς την ιονική συγκέντρωση:

$$\Lambda = \kappa/C. \qquad (9)$$

Η ιονική συγκέντρωση δεν ταυτίζεται γενικά με τη μοριακή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Η ιονική συγκέντρωση είναι η μοριακή συγκέντρωση θετικών (ή αρνητικών) φορτίων στο διάλυμα.

- Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες έχουν μια μικρή μεταβολή του Λ σε σχέση με τη συγκέντρωση. Όταν το διάλυμα γίνεται πιο αραιό, η Λ αυξάνεται ελαφρά.
- Οι ασθενείς ηλεκτρολύτες έχουν πολύ πιο χαμηλή Λ για μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων, αλλά σε πολύ αραιά διαλύματα, αυτή αυξάνεται σχεδόν απότομα κατά πολύ.

Γενικά, η συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών στα υδατικά διαλύματα είναι διαφορετική σε πολύ μεγάλες αραιώσεις απ' ότι σε μέτριες και υψηλές συγκεντρώσεις. Σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, ακόμη και οι ασθενείς ηλεκτρολύτες τείνουν προς την πλήρη διάσταση.

Εκτός από τις παραπάνω γενικές παρατηρήσεις υπάρχει και άλλος τρόπος σύγκρισης.

Για τους μεν ισχυρούς ηλεκτρολύτες, η εύρεση ενός κοινού μέτρου περιγραφής της αγωγιμότητας βασίζεται σε έναν εμπειρικό νόμο, δηλαδή στηριγμένο σε πειραματικά δεδομένα, που βρέθηκε από τον Friedrich Kohlrausch του οποίου φέρει και το όνομα. Αυτός ο νόμος προσδιορίζει τη μεταβολή της Λ που συμβαίνει με την αλλαγή της συγκέντρωσης, μέσω της εξίσωσης:

$$\Lambda = \Lambda^{O} - K\sqrt{C} \qquad (10)$$

Η ποσότητα Λ^0 λέγεται οριακή μοριακή (ή ισοδύναμη) αγωγιμότητα (limiting molar conductivity) ή αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης και είναι η ισοδύναμη αγωγιμότητα που θα προέκυπτε με την προσθήκη πολύ μεγάλης ποσότητας διαλύτη με συνέπεια η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη να ήταν πρακτικά μηδενική.

Αυτή η ποσότητα (αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση) είναι όντως ένα μέτρο σύγκρισης των ισχυρών ηλεκτρολυτών γιατί δεν είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης. Για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες, όμως, δεν ισχύει η παραπάνω εξίσωση, αφού η μεταβολή της αγωγιμότητας αυτών είναι πολύ πιο γρήγορη σε πολύ μεγάλη αραίωση.

Υπάρχει μια άλλη εμπειρική αρχή, οφειλόμενη επίσης στον Kohlrausch, αυτή της ανεξάρτητης κίνησης των ιόντων. Η διαφορά της οριακής αγωγιμότητας μεταξύ ισχυρών ηλεκτρολυτών που διαφέρουν ως προς το ένα ιόν και μετά αλλάξουμε το άλλο, οι διαφορές δεν αλλάζουν, π.χ. χλωριούχο κάλιο με χλωριούχο νάτριο και ιωδιούχο κάλιο με ιωδιούχο νάτριο:

$$\Lambda^0_{KCl} - \Lambda^0_{\mathrm{N}\alpha Cl} = \Lambda^0_{KI} - \Lambda^0_{NaI} \qquad (11)$$

Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρικό ρεύμα στο αραιό διάλυμα οφείλεται στην ανεξάρτητη κίνηση του κάθε ιόντος, θετικού ή αρνητικού, δηλαδή είναι άθροισμα ρευμάτων των δύο ειδών ιόντων.

3.6.2 Σκληρότητα

Η σκληρότητα εκφράζει το σύνολο των διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου και εξαρτάται από τα πετρώματα που έχει περάσει το νερό. Διακρίνεται σε ανθρακική (ή παροδική) σκληρότητα που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά (διττανθρακικά) άλατα και στην μη ανθρακική (μόνιμη) σκληρότητα που οφείλεται στα υπόλοιπα άλατα (χλωριούχα, θειικά, νιτρικά, ανθρακικά). Μεγάλες τιμές σκληρότητας δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία αντιθέτως έχει βρεθεί σημαντική συσχέτιση μεταξύ αυξημένης σκληρότητας και μείωσης των καρδιαγγειακών παθήσεων. Επίσης η σκληρότητα είναι επιθυμητή στην ζυθοποιία και αρτοποιία γιατί βοηθάει την ενζυματική δράση.

Το σκληρό νερό δεν έχει καλή γεύση εμποδίζει το καλό βράσιμο των τροφίμων, δεν κάνει αφρό με το σαπούνι και δημιουργεί επικαθήματα στις σωληνώσεις και στις οικιακές συσκευές. Επίσης σε ορισμένες βιομηχανίες (βυρσοδεψεία, βαφεία, χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων) το σκληρό νερό είναι επιζήμιο στην κατεργασία και στο τελικό προϊόν. Νερό με σκληρότητα μέχρι και 500 mg/l CaCO3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πόσιμο, αλλά οι ιδανικές τιμές είναι μεταξύ 80 και 150 mg/l.

3.6.3 Μήκος διαλογής Debye

Το μήκος διαλογής Debye (κ^{-1}) είναι ένα χαρακτηριστικό μήκος που περιγράφει το ιονισμένο περιβάλλον κοντά σε μια φορτισμένη επιφάνεια. Είναι ουσιαστικά η απόσταση από μια φορτισμένη επιφάνεια, στην οποία δεν υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσα στην επιφάνεια και τους ηλεκτρολύτες της κύριας μάζας του διαλύματος. Σύμφωνα με την εξίσωση 12, το μήκος διαλογής Debye εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και είναι ανεξάρτητο από τις ιδιότητες της επιφάνειας *(Nilsson et al,2008).*

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{\Sigma_\iota (z_i e)^2 C} \right)^{1/2} \qquad (12)$$

Όπου:

ε_o: διαπερατότητα στο κενό

ε_r: σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα

k: σταθερά Boltzmann

T: θερμοκρασία

z_ι: σθένος του ιόντος

e: φορτίο σε ένα ηλεκτρόνιο κα

C: η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα

3.6.4 Διαχυτότητα στα υγρά

Ο συντελεστής διαχυτότητας της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση της εξίσωσης Stokes-Einstein (εξ. 13), η οποία χρησιμοποιεί ένα μοντέλο άκαμπτης σφαίρας για να περιγράψει τη διαχυτότητα της διαλυμένης ουσίας στο διαλύτη (*(Nilsson et al,2008).*

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R_s} \qquad (13)$$

Όπου:

D: διαχυτότητα

μ: δυναμικό ιξώδες του διαλύτη

R_s: ακτίνα της διαλυμένης ουσίας

3.6.5 Διαπερατότητα νερού

Η διαπερατότητα του νερού ορίζεται ως εξής:

$$P_0 = \frac{J_w}{(\Delta \mathrm{P} - \Delta \pi)} \tag{14}$$

Όπου:

J_w: ροή του νερού

ΔP: διαφορά πίεσης

Δπ: διαφορά ωσμωτικής πίεσης

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Μεθοδολογία

Στη συγκεκριμένη προσπάθεια εξετάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης και του pH αλάτων υδατικών διαλυμάτων, και ειδικότερα μονοσθενών και δισθενών κατιόντων τους, στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης. Η ανάπτυξη όλων των μεθόδων καθώς και των σφαλμάτων που προκύπτουν ακολουθεί παρακάτω.

4.1.1 Μέτρηση σκληρότητας

Η σκληρότητα μετριέται με το τεστ σκληρότητας της Aquamerck, όπου ουσιαστικά μετριέται η συγκράτηση των ιόντων Ca^{2+} στη μεμβράνη νανοδιήθησης στην πίεση 4bar. Η αναλογία που υπάρχει σύμφωνα με το εγχειρίδιο της μεθόδου είναι ότι μία σταγόνα από το τεστ αναλογεί σε $1{,}25e^{o}$ το οποίο αναλογεί σε 5,71mg/l Ca^{2+}.

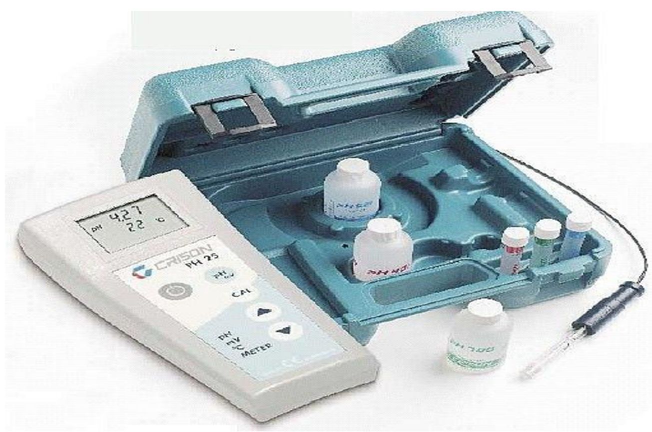
4.1.2 Μέτρηση αγωγιμότητας

Η αγωγιμότητα μετριέται ως ποιοτικό στοιχείο της μείωσης της συγκέντρωσης των κατιόντων (μονοσθενών και δισθενών) μετά τη μεμβράνη νανοδιήθησης και σε πίεση 4bar, μέσω της σύγκρισης της αρχικής και τελικής αγωγιμότητας των διαλυμάτων. Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιείται είναι της CRISON και η μονάδα μέτρησης είναι το Siemens/cm.

Εικόνα 4.1: *Συσκευή αγωγιμόμετρου*

4.1.3 Μέτρηση pH

Το pH μετριέται με το CRISON pH 25 ρυθμίζεται στις τιμές 5,7,9 που απαιτείται με προσθήκη ικανών ποσοτήτων HCl και NaOH ανάλογα με τις αρχικές τιμές pH του εκάστοτε διαλύματος (βλ.)



Εικόνα 4.2:*Συσκευή pHμέτρου*

.

4.1.4 Μέθοδος μέτρησης με φαινολική/θειική αντίδραση

Για τη μέτρηση της συγκράτησης της γλυκόζης, δηλαδή ενός ουδέτερου μορίου, που προστίθεται στο υδατικό διάλυμα χρησιμοποιείται η μέθοδος που αναλύεται παρακάτω. Αυτό που μελετάται κυρίως είναι η συμπεριφορά της γλυκόζης σε διαφορετικά pH και συγκεντρώσεις.

Αντιδραστήρια

- 5% (w/v) φαινολικό διάλυμα
- H_2SO_4

Μέθοδος

1) Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθεται 1ml από το διάλυμα με τη γλυκόζη
2) Προστίθεται 1ml φαινολικού διαλύματος και ακολουθεί ανάμειξη
3) Προστίθενται 5 ml H_2SO_4 και ακολουθεί ανάμειξη
4) Μετά από αναμονή 10min ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης στα 490nm

Το εύρος των μετρήσεων είναι 10-80μg/ml και το όργανο της μέτρησης είναι το UV-VIS φασματοφωτόμετρο SHIMADZU mini 1240 (εικ.4.3). Η αναγωγή των μετρήσεων της απορρόφησης σε συγκέντρωση γίνεται με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης (διαγρ.4.2).

Εικόνα 4.3: *Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV Mini του οίκου Shimadzu*

4.1.5 Συσκευή

Η συσκευή στην οποία γίνονται όλα τα πειράματα και βασίζονται όλες οι μέθοδοι που αναλύονται παραπάνω είναι η DSS Labstack M20 η οποία δέχεται μεμβράνες και αναπτύσσει στη συγκεκριμένη περίπτωση νανοδιήθηση , αλλά μπορεί να πραγματοποιήσει κάθε είδους διήθηση και αντίστροφη ώσμωση. Η συσκευή παρέχει εφαπτομενική τροφοδοσία (cross flow) στις μεμβράνες και συγκρατεί υπό πίεση τη μεμβράνη ανάμεσα σε δύο φλάντζες κατακόρυφα σε υδραυλικό κύλινδρο.

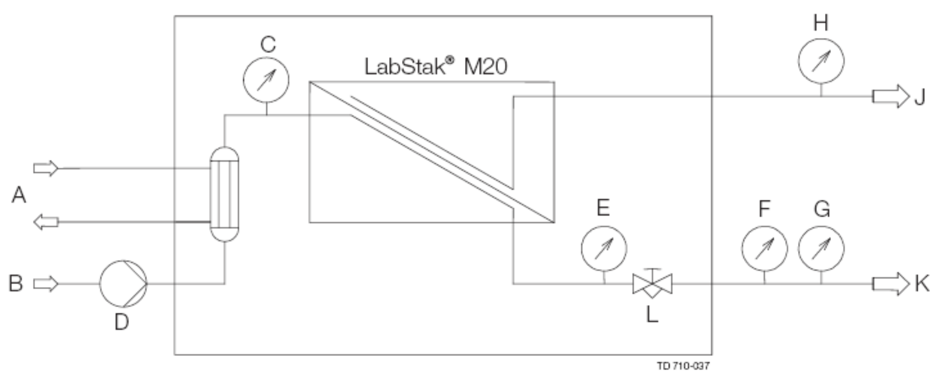
Η κυλινδρική στήλη στην οποία προσαρμόζονται οι μεμβράνες έχει επιπρόσθετα εναλλάκτη θερμότητας, μανόμετρο εισόδου και εξόδου και βαλβίδα εκτόνωσης της πίεσης. Τέλος, υπάρχει υδραυλική αντλία για τη συμπίεση των μεμβρανών (320 bar) στον υδραυλικό κύλινδρο αλλά και ηλεκτρική αντλία με κινητήρα για την εξασφάλιση της ροής από τη δεξαμενή τροφοδοσίας προς το σύστημα των μεμβρανών (εικ.4.1,σχ.4.1).

Η τροφοδοσία του υγρού (π.χ. του υδατικού διαλύματος) οδηγείται από τη δεξαμενή στη μεμβράνη. Η ποσότητα της τροφοδοσίας που διαπερνά τη μεμβράνη ονομάζεται permeate. Το υγρό που εξέρχεται από το σωληνάκι εξόδου έχει περάσει επιτυχώς τη διαδικασία της νανοδιήθησης και έχει υποστεί τη διαδικασία της επεξεργασίας και του καθαρισμού.

Το μη-επεξεργασμένο επανακυκλοφορεί μέσω της δεξαμενής και οδηγείται στην επεξεργασία.

Πίνακας 4.1 : Όρια λειτουργίας DSS Labstack M20

Επιφάνεια της μεμβράνης (m^2)	**0,036-0,72**
Μέγιστη πίεση εισόδου (bar)	64
Μέγιστη λειτουργική θερμοκρασία (^{o} C)	90
pH	1-14
Βάρος μονάδας (kg)	71
Εφαπτομενική διαδικασία (l/min)	3,5- 15
Χωρητικότητα υγρού (l/m^2)	2,75 l+2,14 l/m^2 επιφάνειας μεμβράνης



Flow diagram of typical installation

A = Cooling/heating
B = Feed
C = Pressure
D = Pump
E = Pressure
F = Temperature
G = Flow
H = Flow
J = Permeate
K = Retentate
L= Control valve

Σχήμα 4.1: *Διάγραμμα ροής λειτουργίας συσκευής*

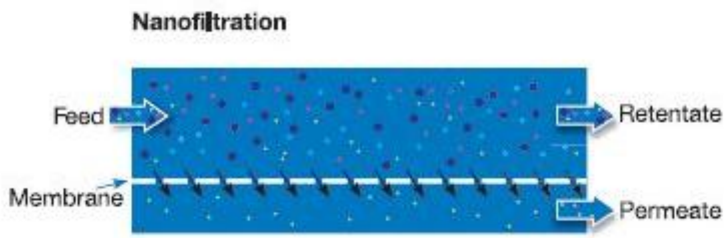
Εικόνα 4.2: *Συσκευή DSS Labstack M20*

4.1.6 Μεμβράνες

Στα πειράματα χρησιμοποιούνται επίπεδες, λεπτές, κυκλικές, ημιπερατές μεμβράνες σε πολυεστέρα (composite on polyester). Η μία πλευρά της μεμβράνης είναι πυκνής υφής, αποκαλείται “skin” και αποτελεί το ενεργό τμήμα της μεμβράνης ενώ η άλλη πλευρά είναι σπογγώδους υφής και ενεργεί ως βάση για το “skin” και δίνει αντοχή στη μεμβράνη. Η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης έχει εμβαδόν 0,018 m^2 και επειδή χρησιμοποιούνται ανά ζεύγη το ελάχιστο ενεργό εμβαδόν είναι 0,036 m^2. Το συγκεκριμένο είδος μεμβράνης που χρησιμοποιείται είναι η NF 99 της AlfaLAVAL ( ).

Πίνακας 4.2: *Όρια λειτουργίας NF 99*

pH	2-10
Πίεση (bar)	1-55
Θερμοκρασία (^{o} C)	0-50



Σχήμα 4.2:_Μηχανισμός λειτουργίας μεμβράνης_

4.2 Μέθοδοι που εξετάζονται

Στην παρούσα προσπάθεια πραγματοποιούνται δύο μέθοδοι μελέτης της επίδρασης των παραγόντων σε άλατα μονοσθενών και δισθενών κατιόντων (KCl και $CaCl_2$) οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

4.2.1 Επίδραση της συγκέντρωσης αλάτων , σε υδατικά διαλύματα, στη συγκράτηση της μεμβράνης μέσω μέτρησης σκληρότητας και αγωγιμότητας

Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα που περιέχουν ταυτόχρονα KCl και $CaCl_2$ σε διάφορες συγκεντρώσεις για να μετρηθεί η απόδοση της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό προστίθενται διάφορες ποσότητες αλάτων (βλ.) και η συγκράτηση μετράται μέσω της σύγκρισης των τιμών της σκληρότητας πριν και μετά τη μεμβράνη ,όσον αφορά τα δισθενή κατιόντα, και της αγωγιμότητας , όσον αφορά τα μονοσθενή.

Τα άλατα που χρησιμοποιούνται είναι κατάλληλα για τη σύγκριση του ποσοστού συγκράτησης εξαιτίας του ότι τα κατιόντα τους επηρεάζουν κατά πολύ τη σκληρότητα (Ca^{2+}) και την αγωγιμότητα (και τα δύο) , γεγονός που κάνει εφικτή την άμεση σύγκριση τους.

Για τη σταθεροποίηση και τον έλεγχο καλής λειτουργίας της μεμβράνης πριν και μετά από κάθε πείραμα γίνεται χρήση απιονισμένου νερού για 30 τουλάχιστον λεπτά σε διάφορες πιέσεις.

Σε όλες τις περιπτώσεις, γίνεται διάλυση των αλάτων των μονοσθενών και των δισθενών κατιόντων σε ***2 λίτρα*** απιονισμένου νερού και ακολουθεί η διαδικασία της νανοδιήθησης. Επίσης, γίνεται μέτρηση της αρχικής αγωγιμότητας και σκληρότητας του διαλυμάτων, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μετά το πέρας της νανοδιήθησης. Η θερμοκρασία στα πειράματα είναι ***25^o C.*** Τέλος, η δρώσα δύναμη σε αυτή τη μέθοδο είναι η πίεση.

Στη συνέχεια, για να μελετηθεί η συγκράτηση της μεμβράνης σε δισθενή κατιόντα (Ca^{2+}) ακολουθείται η μέτρηση της σκληρότητας (GH) και εν συνεχεία γίνεται σύγκριση της με την αρχική. Το ποσοστό της συγκράτησης εξάγεται από τον τύπο:

$$R = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \cdot 100\% \qquad (1)$$

Όπου:

R : Συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης

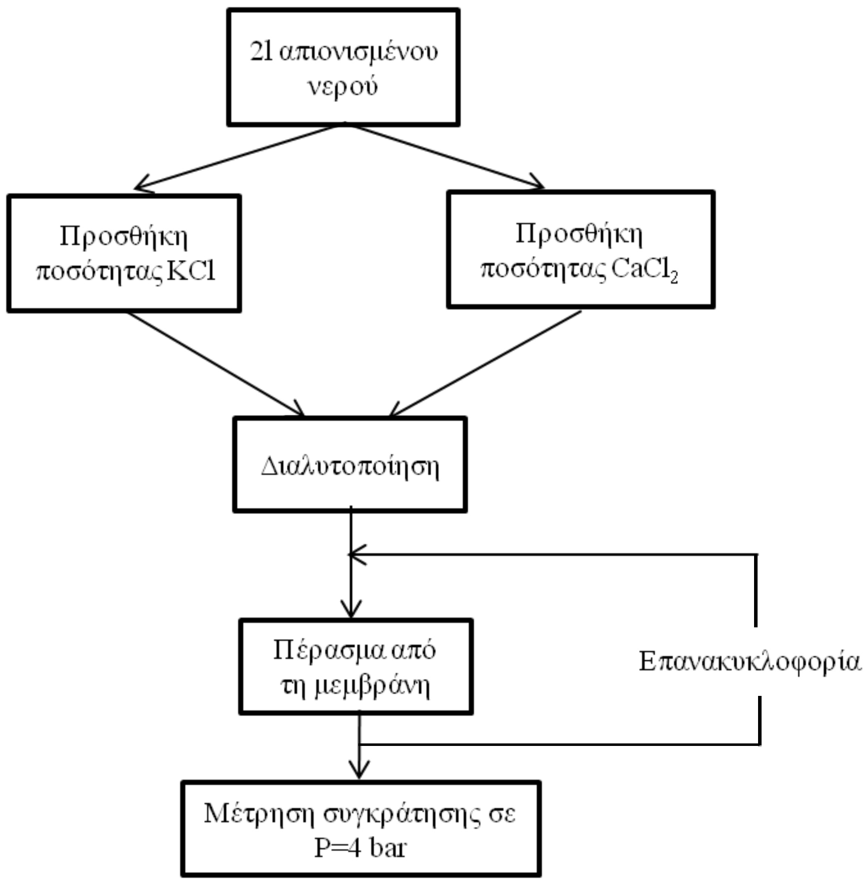
C_f : Συγκέντρωση στην τροφοδοσία

C_p : Συγκέντρωση στο πέρασμα

Με τη μέτρηση της τελικής αγωγιμότητας μπορεί να υπολογιστεί η συγκράτηση της μεμβράνης και για τους δύο τύπους αλάτων που υπάρχουν στο διάλυμα και να γίνει η σύγκριση για το ποιο από τα δύο άλατα συγκρατείται περισσότερο στη μεμβράνη νανοδιήθησης.

Ο τύπος που εφαρμόζεται είναι ο ίδιος με τον τύπο της μέτρησης της συγκράτησης της σκληρότητας , όπου στη θέση της συγκέντρωσης στην τροφοδοσία και στην έξοδο βρίσκονται η αρχική και η τελική αγωγιμότητα (εξ. 1) (πίν.4.4) .

Παρακάτω ακολουθεί ένα διάγραμμα ροής της μεθόδου:



Διάγραμμα 4.1 : *Διάγραμμα ροής πρώτης μεθόδου*

Στον πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται οι αρχικές και τελικές τιμές της σκληρότητας εκφρασμένες σε ppm Ca^{2+} και τα ποσοστά της συγκράτησης με τη χρήση του παραπάνω τύπου. Η αναλογία είναι 1e^{o} που ισούται με 5,71 ppm.

Πίνακας 4.3 : *Μετρήσεις σκληρότητας-συγκράτησης της μεθόδου*

C_f (Ca^{2+}) (ppm)	C_p (Ca^{2+}) (ppm)	R (%)
142,7	85,6	**40**
249,8	214,1	**14**
271,2	185,6	**32**
292,6	199,8	**32**
392,6	249,8	**36**
571	321,2	**44**
606,7	356,9	**41**

Στη συνέχεια ο πίνακας με τις τιμές της αγωγιμότητας που μετριούνται και τα ποσοστά συγκράτησης που προκύπτουν

Πίνακας 4.4 : *Μετρήσεις αγωγιμότητας-συγκράτησης της μεθόδου 1*

A.A (μS/cm)	*T.A (μS/cm)*	*R (%)*
712	535	25
1206	1150	5
1350	1030	24
1466	1140	22
1768	1380	22
2470	1745	29
2840	1840	35

2) Επίδραση της συγκέντρωσης, του pH και του είδους των αλάτων , σε υδατικά διαλύματα, στη συγκράτηση της μεμβράνης μέσω μέτρησης αγωγιμότητας

Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα σχετικά μικρότερων συγκεντρώσεων σε άλατα (KCl και $CaCl_2$). Η διαφοροποίηση σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο είναι η ποσότητα των αλάτων στο διάλυμα και η ύπαρξη μόνο ενός άλατος σε κάθε υδατικό διάλυμα. Για να γίνει η σύγκριση επιλέγονται ίδιες ποσότητες αλάτων μονοσθενών και δισθενών κατιόντων (βλ.). Οι συγκεντρώσεις που συγκρίνονται είναι: ***1mM, 10mM,50mM και 100mM.*** Είναι δηλαδή σχετικά μικρότερες από τις συγκεντρώσεις που εξετάζονται στην πρώτη μέθοδο. Μόνο οι μεγάλες συγκεντρώσεις της δεύτερης μεθόδου προσεγγίζουν τις συγκεντρώσεις της πρώτης. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται οι ακριβείς ποσότητες που προστίθενται.

Πίνακας 4.4 : *Αρχικές ποσότητες αλάτων*

C (mM)	*m KCl (g)*	*m $CaCl_2$ (g)*
1	0,004	0,004
10	0,04	0,04
50	0,2	0,2
100	0,4	0,4

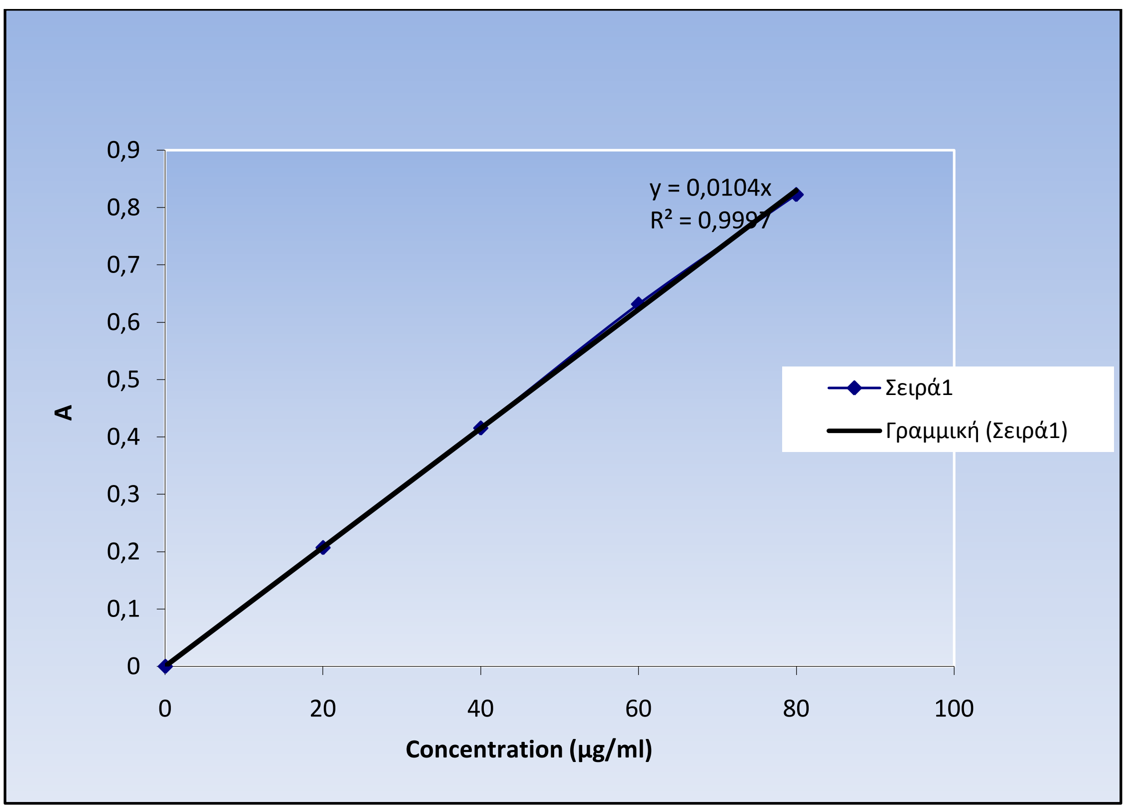
Επίσης, γίνεται διάλυση ποσότητας 1g/l γλυκόζης , δηλαδή ενός ουδέτερου μορίου με μεγάλο μοριακό βάρος για να παρατηρηθεί η συγκράτηση του στη μεμβράνη νανοδιήθησης σε σύγκριση με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις και pH των αλάτων. Η γλυκόζη δεν αναμένεται να αναπτύξει ηλεκτροχημική δράση κατά τη διάρκεια της νανοδιήθησης και είναι ένας καλός τρόπος σύγκρισης. Για να γίνει η άμεση σύγκριση μετρούνται οι ολικοί άνθρακες μέσω της φωτομέτρησης, με τη μέθοδο που αναλύεται παραπάνω, πριν και μετά τη νανοδιήθηση, τόσο σε υδατικό διάλυμα γλυκόζης όσο και στο συνδυασμό γλυκόζης και άλατος. Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται η επίδραση της γλυκόζης στη νανοδιήθηση και στο ποσοστό συγκράτησης στη μεμβράνη.

Στη συνέχεια, για να μελετηθεί η επίδραση του pH στη συγκράτηση της μεμβράνης γίνεται προσθήκη ποσοτήτων HCl και KOH στα διαλύματα των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων με σκοπό τη ρύθμιση του σε όξινο, ουδέτερο και βασικό. Τα pH που έχουν επιλεχθεί για να γίνει η σύγκριση είναι: ***5, 7 και 9***. Επιλέγονται τρεις τιμές με τις οποίες γίνεται εφικτή η μελέτη κάθε είδους επίδρασης, δηλαδή ένα διάλυμα με όξινο pH, ένα με ουδέτερο και ένα με βασικό.

Για τη σταθεροποίηση και τον έλεγχο καλής λειτουργίας της μεμβράνης πριν και μετά από κάθε πείραμα γίνεται χρήση απιονισμένου νερού για 30 τουλάχιστον λεπτά σε διάφορες πιέσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις, γίνεται διάλυση των αλάτων των μονοσθενών ή των δισθενών κατιόντων και της γλυκόζης σε ***4 λίτρα*** απιονισμένου νερού και ακολουθεί η διαδικασία της νανοδιήθησης. Ακόμη, δημιουργείται και ένα διάλυμα που περιέχει μόνο γλυκόζη σε απιονισμένο νερό για να μετρηθεί η συγκράτηση και να γίνει η σύγκριση με τα υπόλοιπα διαλύματα που περιέχουν τα άλατα.

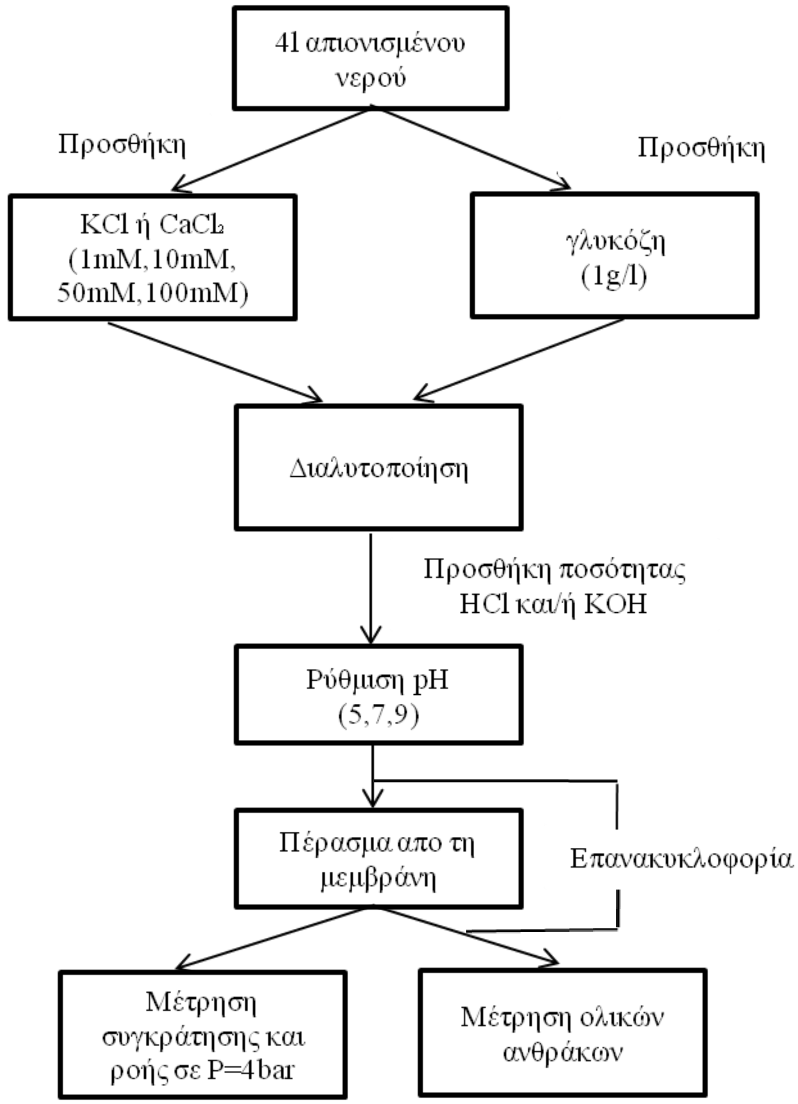
Επίσης, γίνεται μέτρηση της αρχικής αγωγιμότητας των διαλυμάτων, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μετά το πέρας της νανοδιήθησης. Η θερμοκρασία στα πειράματα είναι ***25 ^{o}C***. Μετά τη διαδικασία της νανοδιήθησης, μετράται η τελική αγωγιμότητα και μέσω της εξίσωσης 1 υπολογίζεται το ποσοστό της συγκράτησης με τη μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω. Η δρώσα δύναμη και σε αυτή τη μέθοδο είναι η πίεση.

Επίσης, λαμβάνεται μια ποσότητα από το κάθε διάλυμα για τη διαδικασία της φωτομέτρησης μέσω της μεθόδου των ολικών υδρογονανθράκων για να μετρηθεί η συγκράτηση της γλυκόζης. Σε αυτή την περίπτωση γίνεται χρήση μιας πρότυπης καμπύλης (διαγρ.4.2) για να γίνει η αναγωγή των απορροφήσεων που μετρούνται σε συγκεντρώσεις γλυκόζης.



Διάγραμμα 4.2: *Πρότυπη καμπύλη μεθόδου*

Παρακάτω εμφανίζεται ένα διάγραμμα ροής της δεύτερης μεθόδου



Διάγραμμα 4.3:_Διάγραμμα ροής 2ης μεθόδου_

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

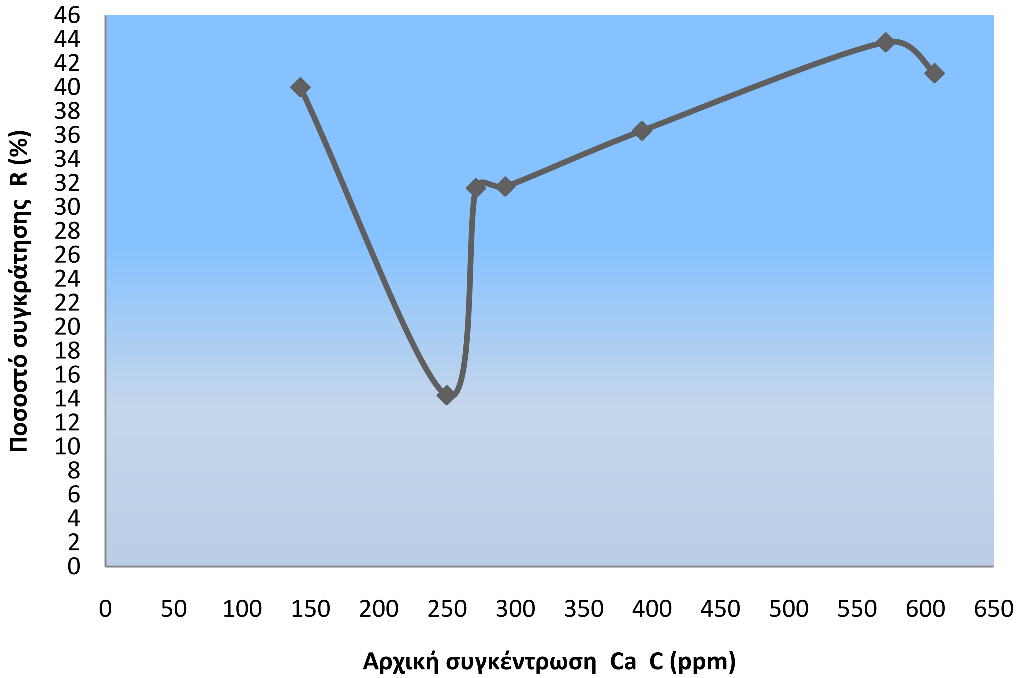
Οι μέθοδοι που εξετάζονται , όπως αναφέρεται και στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι ουσιαστικά δύο. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εμφανίζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων.

Αρχικά θα εξεταστούν τα αποτελέσματα της πρώτης μεθόδου και στη συνέχεια αυτά της δεύτερης. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη προσπάθεια θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

Όπως έχει αναφερθεί οι μεμβράνες που χρησιμοποιούμενες μεμβράνες είναι της κατηγορίας NF-99 της ALFA LAVAL.

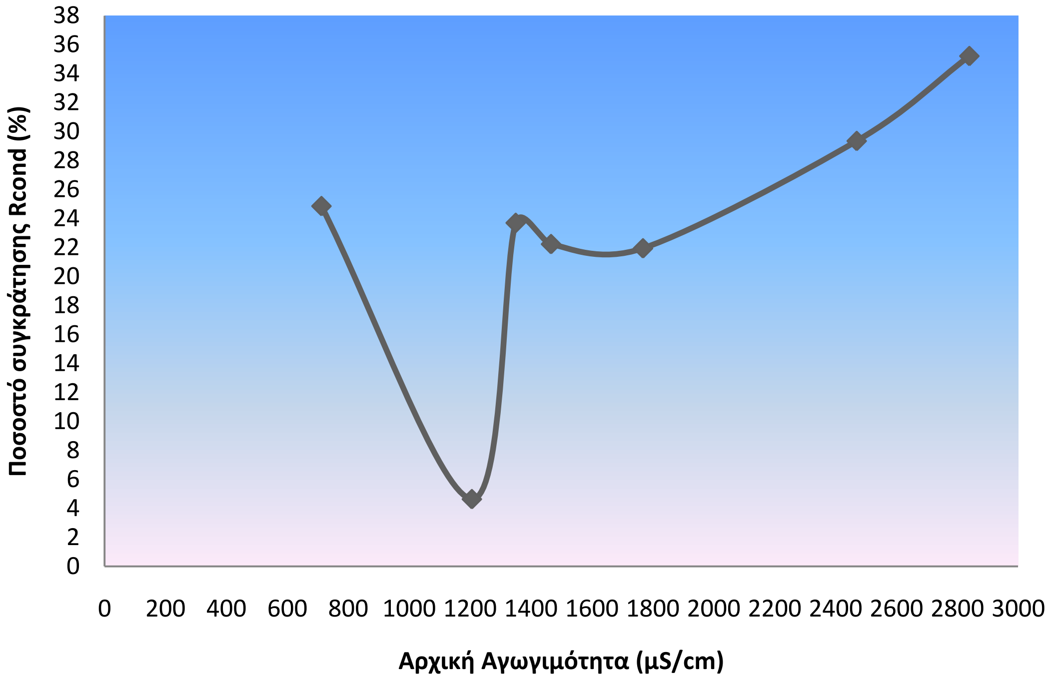
5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΤΗΝ ΠΡΩΤΗ ΜΕΘΟΔΟ

Το πρώτο διάγραμμα (5.1) που προκύπτει από την πρώτη μέθοδο , η οποία έχει περιγραφεί αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι το διάγραμμα του ποσοστού συγκράτησης των δισθενών συναρτήσει της αρχικής σκληρότητας του διαλύματος , η οποία είναι ουσιαστικά η αρχική συγκέντρωση των κατιόντων Ca^{2+} εκφρασμένη σε ppm.



Διάγραμμα 5.1: *Ποσοστό συγκράτησης-αρχική σκληρότητα*

Το επόμενο διάγραμμα της μεθόδου (5.2) εκφράζει το ποσοστό συγκράτησης των αλάτων συναρτήσει της αρχικής αγωγιμότητας του διαλύματος. Μέσω αυτού του διαγράμματος μπορεί να γίνει η σύγκριση της συγκράτησης των δισθενών με τα μονοσθενή στη μεμβράνη νανοδιήθησης αφού η αγωγιμότητα σχετίζεται με τη συγκέντρωση.



Διάγραμμα 5.2: *Ποσοστό συγκράτησης-αρχική αγωγιμότητα*

Από τα δύο προηγούμενα διαγράμματα μπορούν να εξαχθούν κάποια χρήσιμα συμπεράσματα.

Καταρχάς, πρέπει να αναφερθεί ότι το ποσοστό συγκράτησης του διαγρ. 5.1 αναφέρεται στα δισθενή κατιόντα, αφού τα ιόντα Ca^{2+} είναι αυτά τα οποία επηρεάζουν τη σκληρότητα του υδατικού διαλύματος. Αντίθετα το ποσοστό συγκράτησης του διαγρ. 5.2 αναφέρεται και στα δύο είδη κατιόντων που εξετάζονται, αφού τόσο τα ιόντα K^{+} όσο και τα ιόντα Ca^{2+} επηρεάζουν την αγωγιμότητα.

Με βάση αυτό το δεδομένο προκύπτει εύκολα το συμπέρασμα ότι τα δισθενή κατιόντα συγκρατούνται καλύτερα στη μεμβράνη νανοδιήθησης. Αν συγκριθούν τα ποσοστά παρατηρείται ότι το ποσοστό συγκράτησης των δισθενών είναι 10-15% μεγαλύτερο από το συνολικό ποσοστό συγκράτησης , άρα και από τη συγκράτηση των μονοσθενών. Αυτό είναι θετικό μιας και σε μια πιθανή εγκατάσταση νανοδιήθησης , τα κατιόντα που επηρεάζουν τη σκληρότητα είναι το επιθυμητό να απομακρύνονται.

Το μέγιστο ποσοστό της συγκράτησης για τα δισθενή είναι ***44%*** , το ελάχιστο είναι 14% και γενικά είναι κατά μέσο όρο στο 40%, ενώ το συνολικό μέγιστο είναι ***35%***, το ελάχιστο 5% και κατά μέσο όρο είναι 25%. Τα ποσοστά της συγκράτησης είναι χαμηλά αν συγκριθούν με άλλες διαδικασίες νανοδιήθησης. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στη ***διόγκωση*** της μεμβράνης.

Μια ακόμη σημαντική παρατήρηση είναι η φθίνουσα πορεία και των δύο διαγραμμάτων σε ένα τμήμα των μέσων συγκεντρώσεων. Σε αυτό το τμήμα το ποσοστό συγκράτησης και στις δύο περιπτώσεις μειώνεται κατά πολύ για να ακολουθήσει μετά μια αύξουσα πορεία και να φτάσει , περίπου, στα ποσοστά συγκράτησης της μικρότερης συγκέντρωσης που εξετάζεται.

Αυτή η συμπεριφορά πιθανότατα οφείλεται στο φαινόμενο της ***πόλωσης της συγκέντρωσης***, δηλαδή της εμφάνισης βαθμίδων συγκέντρωσης των συστατικών στις δύο πλευρές της μεμβράνης και στο υγρό. Σε αυτό τμήμα ουσιαστικά η συγκέντρωση είναι αυτή που δρα ουσιαστικά εναντίον της δρώσας δύναμης, δηλαδή της πίεσης. Επειδή, η πόλωση της συγκέντρωσης είναι ένα αντιστρεπτό φαινόμενο στη συνέχεια γίνεται εφικτός ο έλεγχος της με αποτέλεσμα την αύξηση των ποσοστών συγκράτησης στη μεμβράνη , όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο.

Τελικά, με την εξαίρεση του τμήματος όπου εμφανίζεται η πόλωση της συγκέντρωσης, αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού συγκράτησης.

ΣΧΟΛΙΑ-ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ 1

Στη συγκεκριμένη μέθοδο μελετάται η επίδραση, σχετικά, υψηλών συγκεντρώσεων αλάτων , τόσο μονοσθενών όσο και δισθενών κατιόντων.

Το βασικό σφάλμα που είναι πιθανόν να επηρεάζει , σε κάποιο βαθμό, τα αποτελέσματα των μετρήσεων, είναι ο τρόπος μέτρησης της σκληρότητας, όπου εμπεριέχει το σφάλμα της μέτρησης και το σφάλμα του μετρητή. Είναι πιθανό η αλλαγή του χρώματος που απαιτείται για να υπολογιστεί η σκληρότητα, να παρατηρείται σε περισσότερες ή λιγότερες σταγόνες ή να υπάρχει σε κάθε μέτρηση διαφορετικός χρωματισμός.

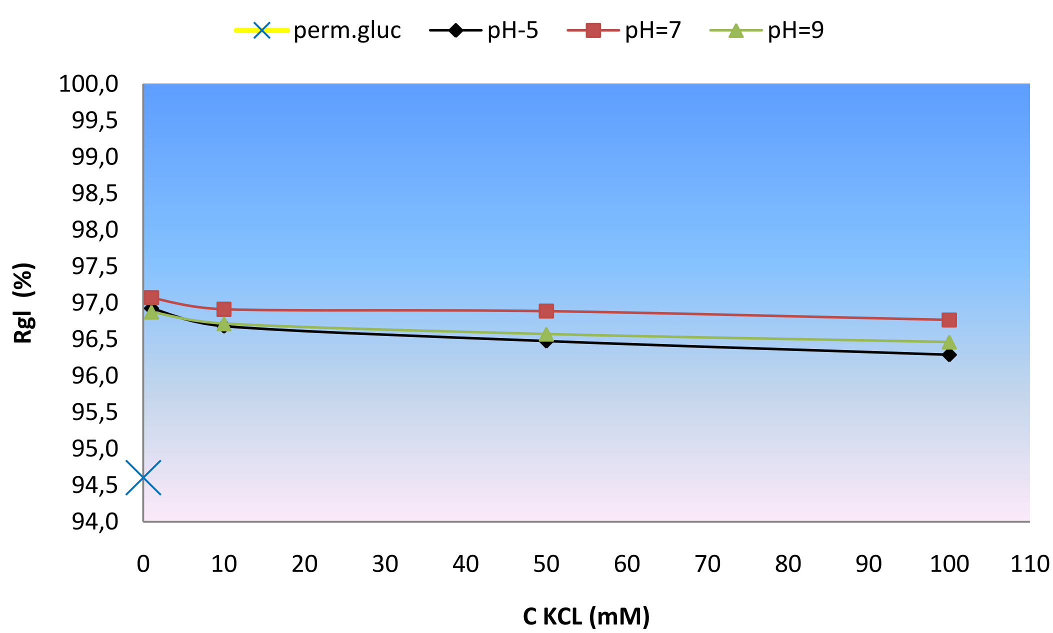
Επίσης, η σταθεροποίηση της πίεσης και της θερμοκρασίας εμπεριέχει το σφάλμα του μετρητή , λόγω του ότι γίνεται με οπτικά μέσα και όχι ηλεκτρονικά. Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβείς και με μικρότερα σφάλματα.

5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΤΗ ΔΕΥΤΕΡΗ ΜΕΘΟΔΟ

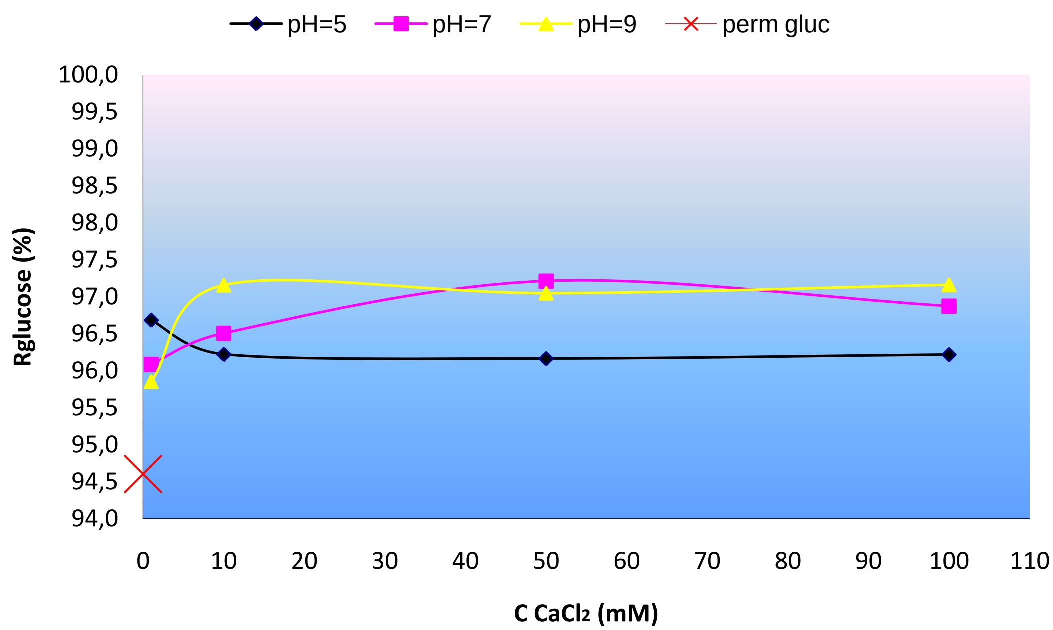
Η μέθοδος που ακολουθείται έχει περιγραφεί αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Και πάλι η δρώσα δύναμη είναι η πίεση και δύο είναι οι βασικές διαφοροποιήσεις: οι σχετικά μικρότερες συγκεντρώσεις και η ύπαρξη της γλυκόζης στο υδατικό διάλυμα.

5.2.1 Επίδραση συγκέντρωσης αλάτων στη συγκράτηση της γλυκόζης

Στα δύο επόμενα διαγράμματα (5.3 και 5.4) εμφανίζεται το ποσοστό συγκράτησης της γλυκόζης συναρτήσει της συγκέντρωσης των μονοσθενών κατιόντων (5.3) και των δισθενών (5.4) καθώς και η συγκράτηση της γλυκόζης σε υδατικό διάλυμα 1g/l γλυκόζης σε απιονισμένο νερό, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της γλυκόζης στη διαδικασία . Οι συγκεντρώσεις της γλυκόζης προκύπτουν με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στο κεφάλαιο 4. Υπενθυμίζεται ότι οι συγκεντρώσεις που μελετώνται είναι 1mM, 10mM, 50mM και 100mM , ενώ τα pH είναι 5,7,9 .



Διάγραμμα 5.3: *Ποσοστό συγκράτησης γλυκόζης-συγκέντρωση KCl*

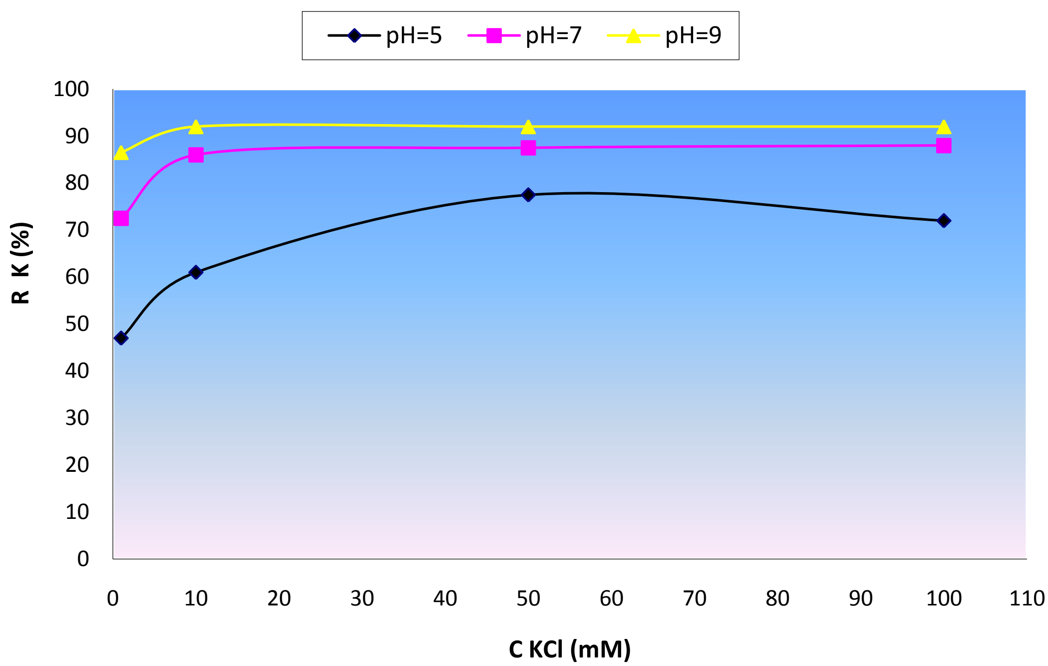


Διάγραμμα 5.4: *Ποσοστό συγκράτησης γλυκόζης-συγκέντρωση* $CaCl_2$

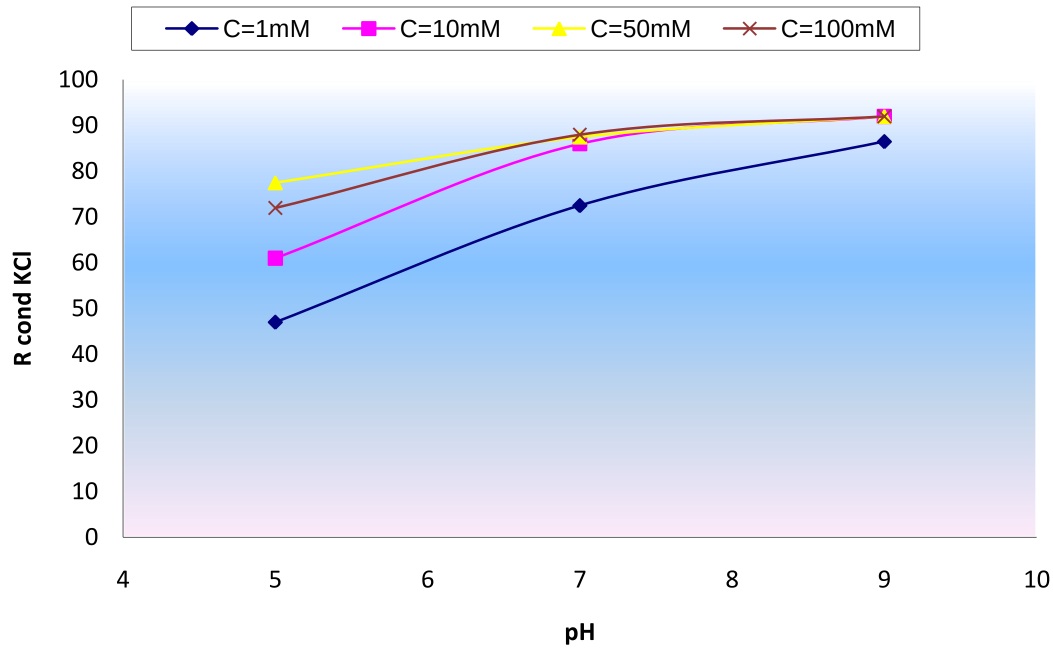
Όπως είναι εμφανές η συγκράτηση της γλυκόζης είναι πολύ μεγάλη. Είναι και στις δύο περιπτώσεις πάνω από 94,5%. Δε φαίνεται να επηρεάζεται από την αύξηση της συγκέντρωσης ή του pH.Μάλιστα η συγκράτησή της αυξάνεται παρουσία των αλάτων. Οι αυξομειώσεις , στα διαλύματα που συνυπάρχει η γλυκόζη με κάποιο από τα δύο άλατα, είναι γενικά κάτω από 1%, πράγμα που οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η γλυκόζη ,η οποία είναι ένα ουδέτερο μόριο, δεν επιδρά ιδιαίτερα στη μεμβράνη και δεν επηρεάζεται ,ή επιδρά, από/σε άλλες ηλεκτροχημικές ή άλλες δράσεις (πόλωση συγκέντρωσης, αποκλεισμός φορτίου, διόγκωση κλπ).

5.2.3 Επίδραση συγκέντρωσης αλάτων και pH διαλύματος στη συγκράτηση των αλάτων και στη ροή

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης και του pH στην απόδοση της μεμβράνης, ακολουθείται η μέθοδος που αναλύεται παραπάνω. Σε αυτή την ενότητα αναφέρονται και αναπτύσσονται τα αποτελέσματα αρχικά για τα άλατα μονοσθενών και εν συνεχεία για τα δισθενή. Στο τέλος της ενότητας γίνεται μια συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων για την όσο το δυνατόν καλύτερη κατανόηση τους.



Διάγραμμα 5.5: *Ποσοστό συγκράτησης K-συγκέντρωση KCl*



Διάγραμμα 5.6: *Ποσοστό συγκράτησης K –pH διαλύματος*

Στα δύο προηγούμενα διαγράμματα μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής φαινόμενα:

Το διάγραμμα 5.5 εμφανίζει μια αρχική αύξηση του ποσοστού συγκράτησης και εν συνεχεία μια σταθεροποίηση του. Δηλαδή, φαίνεται ότι η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του άλατος δεν είναι πολύ σημαντική για την απόδοση της μεμβράνης. Η μόνη σημαντική επίδραση παρατηρείται στην αύξηση της συγκέντρωσης από 1mM σε 10mM. Είναι πιθανό αυτή η διαφορά να οφείλεται στο πολύ μικρό μέγεθος, λόγω της μικρής ποσότητας, των μορίων που αλληλεπιδρούν στη μεμβράνη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δυσκολότερη συγκράτηση τους στη μεμβράνη.

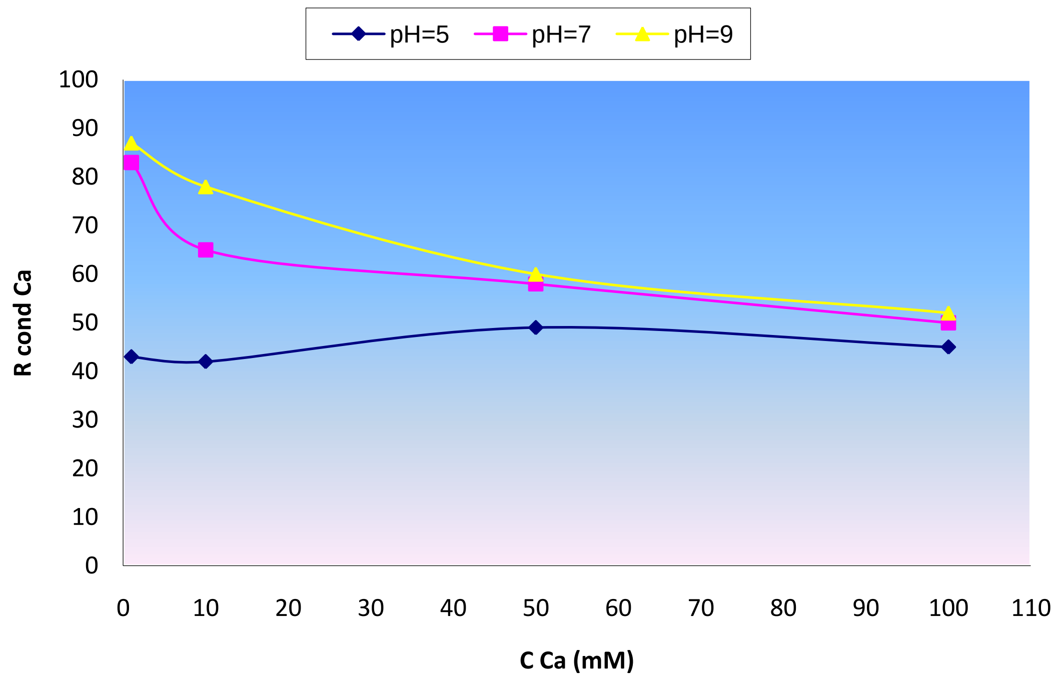
Αντίθετα, η επίδραση του pH φαίνεται να είναι αρκετά σημαντικότερη. Η αύξηση του pH οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ποσοστού συγκράτησης. Αυτή η αύξηση είναι πιο έντονη στις μικρές συγκεντρώσεις, ενώ στις μεγαλύτερες (κυρίως 50mM και 100mM) η αύξηση είναι μικρότερη με τάσεις σταθεροποίησης του ποσοστού συγκράτησης.

Αυτό είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης μειώνεται σε υψηλές τιμές pH, επειδή οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες ατόμων στην επιφάνεια των πόρων της μεμβράνης ακολουθούν μια εκτεταμένη διαμόρφωση στο χώρο, εξαιτίας της ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ τους. Αυτή η «διαστελλόμενη» διαμόρφωση μειώνει το μέγεθος (ή τον όγκο) των πόρων και προκαλεί αύξηση στη συγκράτηση. Για να επιβεβαιωθεί αυτό το γεγονός, όμως, είναι απαραίτητη η διερεύνηση του ζ-δυναμικού.

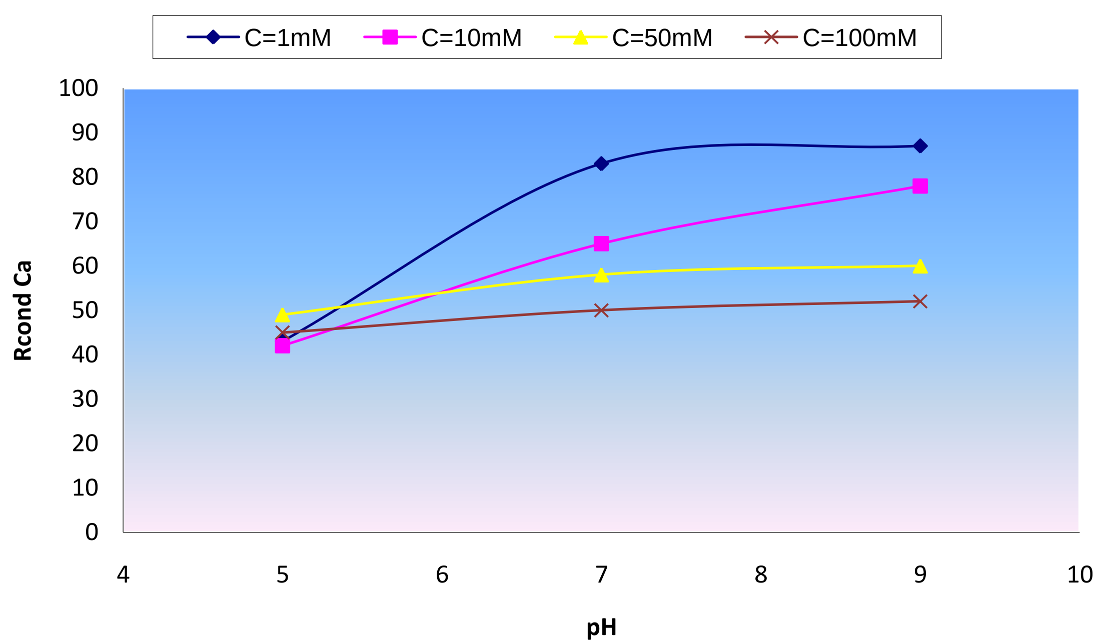
Το γεγονός αυτό φαίνεται να επιδρά κυρίως στις συγκεντρώσεις 1 και 10 mM όπου η αύξηση του ποσοστού με την αύξηση του pH είναι πιο έντονη, ενώ στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δε φαίνεται να επιδρά τόσο έντονα, αφού ναι μεν υπάρχει αύξηση του ποσοστού συγκράτησης, αλλά η διαφορά ανάμεσα στα διαφορετικά pH είναι μικρότερη.

Η μέγιστη συγκράτηση που επιτυγχάνεται για το KCl είναι ***R_{max}= 92%*** και εμφανίζεται σε τρεις συγκεντρώσεις, στις ***C_1=10mM, C_2=50mM και C_3=100mM για pH=9***. Γενικότερα, τα ποσοστά συγκράτησης είναι υψηλά.

Στη συνέχεια εξετάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από την ίδια εξέταση του διαλύματος $CaCl_2$ και γίνεται μια ανάλυση των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 5.7: *Ποσοστό συγκράτησης Ca -συγκέντρωση* $CaCl_2$



Διάγραμμα 5.8: *Ποσοστό συγκράτησης Ca –pH διαλύματος*

Στο διάγραμμα 5.7 παρατηρείται μείωση του ποσοστού συγκράτησης με τη αύξηση της συγκέντρωσης. Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο στα μεγαλύτερα pH, ενώ για pH=5 τα ποσοστά συγκράτησης διατηρούνται ουσιαστικά σταθερά με μικρές αυξομειώσεις. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη ,μικρού βαθμού, διαλογή του φορτίου που δεν προκαλεί αλλαγές στη δομή της μεμβράνης

Στα pH=7 και pH=9 φαίνεται μια μείωση των ποσοστών συγκράτησης με την αύξηση της συγκέντρωσης. Για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (50mM και 100mM) ουσιαστικά τα ποσοστά συγκράτησης ταυτίζονται. Αν συγκριθούν οι ποσότητες σε g που προστίθενται σε αυτή τη μέθοδο (πιν.4.4) με τις ποσότητες της μεθόδου 1 που εξετάζονται στο διάγραμμα 5.1, οι ποσότητες (για C=50mM και C=100mM) είναι μέσα στο τμήμα που φαίνεται μείωση του ποσοστού (διαγρ.5.1) . Αυτό μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η πόλωση της συγκέντρωσης, στην οποία είναι πολύ πιθανό να οφείλεται η μείωση των τιμών, είναι ένα κοινό φαινόμενο που παρατηρείται σε αυτές τις συγκεντρώσεις των αλάτων των δισθενών κατιόντων, κατά τη διάρκεια της νανοδιήθησης.

Από την εξέταση του διαγράμματος 5.8 προκύπτει ότι για κάθε ξεχωριστή συγκέντρωση $CaCl_2$ που μελετάται η αύξηση του pH προκαλεί και αύξηση του ποσοστού συγκράτησης, η οποία όμως γίνεται λιγότερο έντονη όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση. Το ενδιαφέρον είναι ότι τα ποσοστά συγκράτησης είναι καλύτερα για C=1mM και C=10mM ενώ μειώνονται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το πάχος της διεπιφάνειας που σχηματίζεται στους πόρους, όταν η μεμβράνη έρχεται σε επαφή με το διάλυμα του άλατος. Η αυξανόμενη συγκέντρωση του άλατος η οποία συνεπάγεται και υψηλότερη ιοντική ισχύ, προκαλεί μια μείωση του πάχους της διεπιφάνειας, γεγονός που οδηγεί στη χαμηλότερη συγκράτηση. Στην πολύ χαμηλή συγκέντρωση και για ***pH=5*** αυτή η συμπεριφορά δεν παρατηρείται πιθανότατα λόγω του μεγέθους των μορίων που σχηματίζονται που δεν μπορούν να μειώσουν το πάχος της διεπιφάνειας. Απαραίτητη είναι η εξέταση του ζ-δυναμικού γιατί τα συγκεκριμένα αποτελέσματα μπορεί να σχετίζονται και με χαμηλότερο ζ-δυναμικό της μεμβράνης, δηλαδή η μεμβράνη να είναι λιγότερο αρνητικά φορτισμένη για τα διαλύματα με τη μεγαλύτερη ιοντική ισχύ .

Ως συνέχεια των παραπάνω, η μέγιστη συγκράτηση που επιτυγχάνεται για το $CaCl_2$ είναι ***R_{max}= 87%*** και εμφανίζεται στη ***C=1mM για pH=9***.

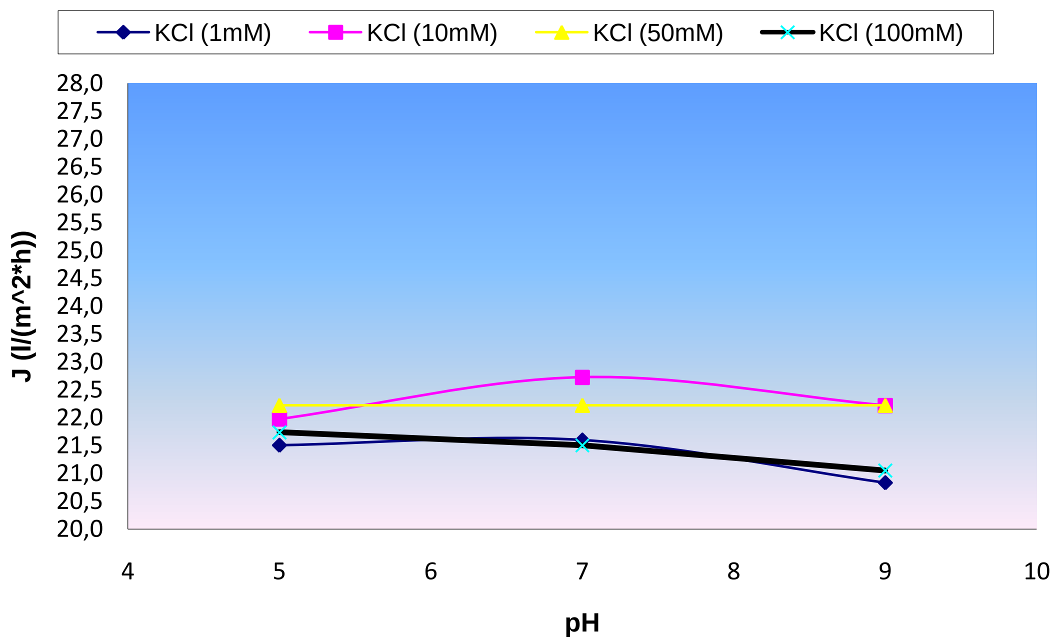
Αν συγκριθούν τα ποσοστά συγκράτησης που υπολογίζονται για τα δύο είδη αλάτων, προκύπτει ότι το KCl (δηλαδή το άλας του μονοσθενούς κατιόντος) φαίνεται να συγκρατείται καλύτερα στη μεμβράνη νανοδιήθησης. Η μόνη εξαίρεση είναι η C=1mM όπου το $CaCl_2$ έχει καλύτερα ποσοστά απόδοσης. Για να είναι όμως απολύτως συγκρίσιμα τα δύο άλατα είναι απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης και των ανιόντων, για να διαπιστωθεί και ο ρόλος του Cl^- στη συμπεριφορά της μεμβράνης.

Μια ομοιότητα και των δύο αλάτων είναι η αύξηση του ποσοστού συγκράτησης που παρατηρείται για κάθε συγκέντρωση ξεχωριστά με την αύξηση του pH.

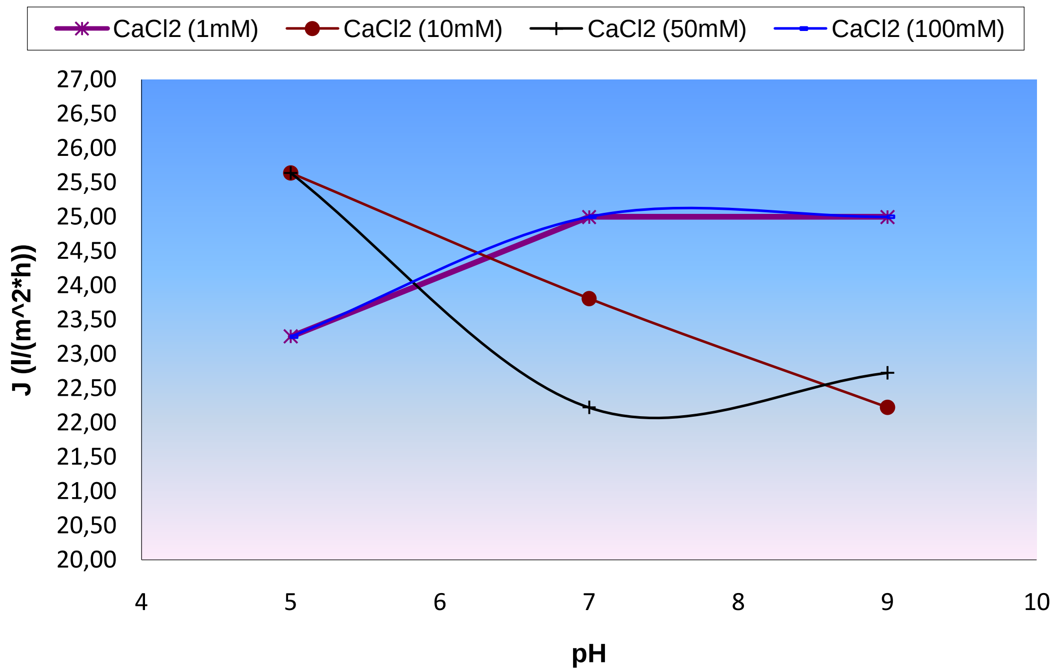
Είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στο γεγονός , όπως άλλωστε αναφέρεται και παραπάνω, ότι το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης μειώνεται σε υψηλές τιμές pH, επειδή οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες ατόμων στην επιφάνεια των πόρων της μεμβράνης ακολουθούν μια εκτεταμένη διαμόρφωση στο χώρο, εξαιτίας της ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ τους. Αυτή η «διαστελλόμενη» διαμόρφωση μειώνει το μέγεθος (ή τον όγκο) των πόρων και προκαλεί αύξηση στη συγκράτηση. Για να επιβεβαιωθεί αυτό το γεγονός, όμως, είναι απαραίτητη η μελέτη του ζ-δυναμικού.

Τέλος, και στα δύο διαγράμματα, η αύξηση του ποσοστού συγκράτησης είναι λιγότερο έντονη για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι ηλεκτροστατικές διεργασίες, η ιοντική ισχύς και γενικότερα τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα επηρεάζουν περισσότερο τη συγκράτηση των διαλυμάτων με τις μικρότερες συγκεντρώσεις, ενώ στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα χωρικά φαινόμενα είναι αυτά που κυριαρχούν στις μεταβολές του ποσοστού συγκράτησης και στις διεργασίες που συμβαίνουν στη μεμβράνη.

Μια ακόμη προσπάθεια διερεύνησης είναι η επίδραση των παραγόντων που μελετώνται στη ροή. Από αυτή την προσπάθεια προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα (5.8,5.9).



Διάγραμμα 5.8: *Ροή μονοσθενών – pH*



Διάγραμμα 5.8: *Ροή δισθενών – pH*

Η μέτρηση της ροής με την αύξηση του pH όσον αφορά το KCl εμφανίζεται σταθερή γενικά. Θα ήταν αναμενόμενη μια μείωση της ροής ,λόγω της αύξησης της συγκράτησης όπως έχει αποδειχτεί από άλλες μελέτες, αλλά στη συγκεκριμένη προσπάθεια δε φαίνεται κάποια επιρροή του pH στη μεταβολή της ροής.

Στην περίπτωση του $CaCl_2$ δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συγκεκριμένο συμπέρασμα. Τα αποτελέσματα είναι αρκετά μπερδεμένα, αλλά λόγω των μικρών μεταβολών, μπορεί να εμπίπτει σε κάποιο σφάλμα της μεθόδου.

Είναι απαραίτητη η βελτίωση της μεθόδου με τη χρήση ηλεκτρονικού ζυγού συνδεδεμένου με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποφυγή σφαλμάτων στη μέτρηση της ροής, καθώς και η χρήση ενός ηλεκτρονικού θερμόμετρου για την ορθή μέτρηση της θερμοκρασίας και τη σταθεροποίηση της. Με αυτόν τον τρόπο τα αποτελέσματα θα είναι πιο σαφή και θα βοηθούν την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Από την παραπάνω συζήτηση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα λαμβάνονται και για τις δύο περιπτώσεις αλάτων για pH=9. Φαίνεται ότι η συγκέντρωση δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο στη συγκράτηση των μονοσθενών. Για C>10mM το ποσοστό συγκράτησης είναι R≈90%. Στο διάλυμα των δισθενών το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης εμποδίζει την εξαγωγή βέβαιων συμπερασμάτων.

Το μόνο σίγουρο είναι ότι υπάρχει προτίμηση στη συγκράτηση δισθενών κατιόντων σκληρότητας στα διαλύματα που «συνυπάρχουν».

ΣΧΟΛΙΑ-ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ 2

Το βασικό πρόβλημα-σφάλμα αυτής της μεθόδου είναι η αδυναμία σταθεροποίησης της πίεσης και της θερμοκρασίας, καθώς και ορθής μέτρησης του χρόνου ροής λόγω της μη αυτοματοποιημένης μεθόδου. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε κάποια σφάλματα στη μέτρηση κυρίως της ροής , αλλά λόγω της φύσης της μεθόδου είναι πιθανό να επηρεάζει και τις υπόλοιπες μετρήσεις. Ένας ηλεκτρονικός ζυγός συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή θα μπορούσε να βελτιώσει τη διαδικασία.

Επίσης, το γεγονός ότι τα πειράματα έγιναν με διαφορετική , αν και ίδιου τύπου, μεμβράνη για τα μονοσθενή και τα δισθενή μπορεί να οδηγούν σε διαφορετικά ποσοστά συγκράτησης. Αν και η γενικότερη συμπεριφορά δεν αναμένεται να αλλάζει.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται την επίδραση της συγκέντρωσης και του pH υδατικών διαλυμάτων αλάτων, στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να μελετηθεί η επίδραση τόσο σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν ταυτόχρονα άλατα μονοσθενών και δισθενών κατιόντων (KCl και $CaCl_2$) αντίστοιχα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς και πειράματα που μελετούν την επίδραση αυτών των παραγόντων σε διάλυμα κάθε άλατος ξεχωριστά, εξετάζοντας πολύ μικρές και μέσες συγκεντρώσεις.

Αρχικά, στο διάλυμα που περιέχει και τα δύο άλατα φαίνεται ότι τα δισθενή κατιόντα συγκρατούνται καλύτερα από τα μονοσθενή. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το ποσοστό είναι R_{Ca}=40% κατά μέσο όρο, ενώ το συνολικό R=30% κατά μέσο όρο. Αυτό είναι επιθυμητό μιας και από μια διαδικασία νανοδιήθησης, η απομάκρυνση των ιόντων της σκληρότητας είναι η πλέον επιθυμητή.

Μια ακόμη χρήσιμη διαπίστωση αυτής της μεθόδου είναι η εμφάνιση του φαινομένου της πόλωσης της συγκέντρωσης και της διόγκωσης της μεμβράνης σε ένα τμήμα των συγκεντρώσεων που μελετώνται. Αυτό οδηγεί σε πτώση του ποσοστού της συγκράτησης. Στη συνέχεια όμως αυτό το φαινόμενο αντιμετωπίζεται και η απόδοση και πάλι αυξάνει.

Στη μέθοδο όπου εξετάζεται καθένα είδος άλατος ξεχωριστά, αξίζει να τονιστεί ότι έχει προστεθεί γλυκόζη, δηλαδή ένα μεγάλο ουδέτερο μόριο, για να μελετηθεί η επίδραση της στην απόδοση και τη δομή της μεμβράνης.

Από τη διερεύνηση της επίδρασης της, διαπιστώνεται ότι η γλυκόζη δεν έχει καμία επίδραση στην απόδοση και τη δομή της μεμβράνης. Η συγκράτηση της είναι πολύ υψηλή και μάλιστα πάνω από 95% σε όλες τις συγκεντρώσεις και τα pH, τόσο στα άλατα μονοσθενών , όσο και στα άλατα δισθενών κατιόντων. Άρα, δεν επηρεάζεται από κανέναν από τους παράγοντες που μελετώνται.

Σε σχέση με την επίδραση της συγκέντρωση του άλατος στην απόδοση της μεμβράνης η συμπεριφορά των δύο ειδών αλάτων είναι διαφορετική.

Όσον αφορά το KCl η αύξηση της συγκέντρωσης δεν προκαλεί ουσιαστική μεταβολή του ποσοστού συγκράτησης. Η μόνη αύξηση εμφανίζεται στη σύγκριση των συγκεντρώσεων 1mM με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η απόδοση της μεμβράνης δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την αύξηση της συγκέντρωσης, παρά μόνο στην πολύ μικρή συγκέντρωση, πιθανότατα λόγω του μεγέθους των μορίων. Αντίθετα επηρεάζεται κατά πολύ από την αύξηση του pH. Είναι προφανές ότι τα ηλεκτροστατικά και ηλεκτροχημικά φαινόμενα επιδρούν πολύ περισσότερο από τα χωρικά φαινόμενα. Το άλλο χαρακτηριστικό είναι τα υψηλά ποσοστά συγκράτησης που παρατηρούνται. Με την εξαίρεση της C=1mM που όπως προαναφέρθηκε δεν είναι απόλυτα συγκρίσιμη, στις υπόλοιπες C τα ποσοστά κυμαίνονται πάνω από 70%. Συγκεκριμένα, το μέγιστο ποσοστό συγκράτησης είναι 92% που επιτυγχάνεται σε C=10mM, 50mM, 100mM για pH=9.

Στα δισθενή για pH=5, η συγκράτηση έχει μόνο μικρές αυξομειώσεις με την αύξηση της συγκέντρωσης και ουσιαστικά παραμένει σταθερή στην περιοχή του 45%. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη ,μικρού βαθμού, διαλογή του φορτίου.

Στα μεγαλύτερα pH τα ποσοστά συγκράτησης μειώνονται και ουσιαστικά ταυτίζονται σε όλες τις συγκεντρώσεις. Είναι χαρακτηριστικό ότι για C=1mM τα ποσοστά συγκράτησης είναι πολύ υψηλά και συγκρίνονται (ή και ξεπερνούν τα αντίστοιχα των μονοσθενών) αλλά στη συνέχεια μειώνονται φτάνοντας για C=100mM σε R=50%. Είναι πιθανή η εμφάνιση και πάλι της πόλωσης της συγκέντρωσης. Φαίνεται ότι υπάρχει σύνδεση με την πρώτη μέθοδο, αφού οι συγκεντρώσεις στις οποίες παρατηρείται αυτή η μείωση είναι μέσα στο τμήμα των συγκεντρώσεων που είχε διαπιστωθεί και εκεί. Είναι πολύ πιθανό αν εξεταστούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να παρατηρηθεί αύξηση του ποσοστού συγκράτησης.

Γενικά, στα δισθενή η μείωση της συγκράτησης με την αύξηση της συγκέντρωσης μπορεί να σχετιστεί με μεγαλύτερη ιοντική ισχύ και χαμηλότερο ζ-δυναμικό της μεμβράνης, αλλά είναι αναγκαία περισσότερη διερεύνηση σε αυτόν τον τομέα.

Ενδιαφέροντα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και με την εξέταση της επίδρασης του pH. Τόσο στο KCl, όσο και στο $CaCl_2$ το προφανές συμπέρασμα είναι η αύξηση του ποσοστού συγκράτησης με την αύξηση του pH. Αυτό σχετίζεται με τη μεγαλύτερη αρνητική φόρτιση της μεμβράνης. Αυτό εξηγείται από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, από την επίδραση του ιξώδους και τους μηχανισμούς της ωσμωτικής πίεσης. Αυτή η αύξηση είναι πιο έντονη στα διαλύματα των μικρών συγκεντρώσεων, ενώ στις μεγαλύτερες η επίδραση του pH στην αύξηση του ποσοστού είναι μικρότερη.

Η προσπάθεια να μετρηθεί η επίδραση του pH και στη ροή δεν μπορεί να οδηγήσει σε κάποια διαπίστωση, αφού τα αποτελέσματα λόγω της φύσης της μεθόδου και της διαδικασίας που δεν είναι αυτοματοποιημένη περιέχουν πολλά σφάλματα. Είναι απαραίτητη η βελτίωση της μεθόδου με τη χρήση ηλεκτρονικού ζυγού συνδεδεμένου με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποφυγή σφαλμάτων.

Το μόνο που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ότι η ροή του KCl δε φαίνεται να επηρεάζεται από τις αλλαγές του pH και παραμένει γενικά σταθερή. Οι ηλεκτροστατικές και άλλες διεργασίες δεν προκαλούν κάποια μείωση της ροής, η οποία θα ήταν αναμενομένη.

Η σύγκριση των μεθόδων μπορεί να οδηγήσει στην προσπάθεια βελτιστοποίησης της διαδικασίας για τη λήψη καλύτερων αποτελεσμάτων. Σίγουρα, το pH=9 είναι το βέλτιστο για τη μέτρηση καλύτερων ποσοστών συγκράτησης, τόσο για το KCl όσο και για το $CaCl_2$. Στη συγκέντρωση τα πράγματα δεν είναι τόσο σαφή λόγω και του φαινομένου της πόλωσης της συγκέντρωσης που παρατηρείται στα δισθενή, ενώ στα μονοσθενή τα χωρικά φαινόμενα, που σχετίζονται με τη συγκέντρωση, δε φαίνεται να προκαλούν ιδιαίτερες μεταβολές. Ένα συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι ότι παρουσία και των δύο αλάτων στο διάλυμα, τα ιόντα της σκληρότητας συγκρατούνται καλύτερα στη μεμβράνη της νανοδιήθησης.

Τέλος, για να γίνει εφικτή η κατανόηση της νανοδιήθησης και των ηλεκτροχημικών, και άλλων, δράσεων που προκαλούνται είναι αναγκαία η περαιτέρω μελέτη της επίδρασης αυτών των παραγόντων στην απόδοση της μεμβράνης και ειδικότερα η εξέταση του ρόλου του ζ-δυναμικού και της ιοντικής ισχύος που φαίνονται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της νανοδιήθησης. Επίσης πρέπει να μελετηθεί και ο ρόλος των ανιόντων σε όλες τις διεργασίες. Τα παρόντα αποτελέσματα μπορούν να φανούν χρήσιμα στη μελλοντική διερεύνηση.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- *Adamson A.W., The Solid – Liquid Interface. Adsorption from Solution in Physical Chemistry of Surfaces, New York, Wiley, 1990*
- *Baker W. R., Concentration Polarization, in Membrane Technology and Applications, McGraw Hill, New York, 2000c, pp.159 – 224.*
- *Baker W. R., Membranes and Modules, in Membrane Technology and Applications, McGraw Hill, New York, 2000b, pp. 89 – 127.*
- *Baker W. R., Overview of Membrane Science in Membrane Technology and Applications, McGraw Hill, New York, 2000a, pp. 4 – 7.*
- *Bargeman G., Vollenbrock J.M., C.G.P.H. Schroën, Nanofiltration of multi-components feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, c, 2005*
- *Bouchoux A., Roux-de Balmann H., Lutin F., Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions-variations of retention between single-and mixed-solute solutions, Journal of membrane Science, 2005*
- *Childress A., Elimelech M., Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electro kinetic) characteristics, Environ. Sci. Technol., 2000*
- *Childress A., Elimelech M., Effect of solution chemistry on the surface charge pf polymeric RO and NF membranes, Journal of membrane Science, 1996*
- *Collins K.D., Washabugh M.W., The Hoffmeister effect and the behaviour of water at interfaces, 1985*
- *Freger V., Arnot T., Howell J., Separation of concentration organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration, Journal of membrane Science, 2000*
- *Gekas V., Terminology for Pressure – Driven Membrane Operations, Desalination, 1988, 68, 77 – 92.*
- *Gekas V., Transport of a Solvent – Solute System through an UF- Membrane.I. The three – parameter model, Resistance – in-series model in G. Tragardh (Ed.), Characterization of UF membrane, Lund University, Lund Sweden, 1987, pp. 179 –223.*
- *Koros J.W., Ma H.Y., Shimidzu T., Terminology for Membranes and Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996), J. Membr. Sci., 1996, 120, 149 – 159*
- *Mänttäri M et al, Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, J.Membr. Sci , 2006*
- *Mulder M., Basic Principles of membrane Technology, Kluver Academic Publishers, Dordrecht, 1997*

- *Nilsson M., Trägardh G., Östergren K., The influence of pH, salt, temperature on nanofiltration membrane, Lund, Sweden, LUND UNIVERSITY, Journal of membrane Science , 2008*
- *Nyström M., Kaipia L., Luque S., Fouling and retention of nanofiltration membranes, J. Membr. Sci., Sweden, 1995*
- *R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney (Eds.), Perry's Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill, 1999*
- *Schaep J., Van der Bruggen B. et al, Removal of hardness from groundwater by nanofiltration, Desalination, 1998*
- *Sharma R.R. , Chellam S., Temperature and concentration effects on electrolyte transport across porous thin-film composite NF membranes: pore transport mechanisms and energetic of permeation, J. Colloid Interface Sci., 2006*
- *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater, 17th Edition, prepared and published by American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation.*
- *Texeira R.M., Rosa M., Nyström M., The role of membrane charge on nanofiltration performance, Faro, Portugal, CIMA, Journal of membrane Science, 2005*
- *Zhang W., Hallström B., Membrane characterization using the contanct angle technique. Part I, Desalination, 1990*
- *Zydney A.L., Bulk Mass Transport, in L.J. Zeman, A. L. Zydney (Eds.) Microfiltration and Ultrafiltration - principles and applications, Marcel Dekker Inc., New York, 1996,*
- *Βλάχος Γ., Μελέτη της διηθητικής ικανότητας κεραμικών φίλτρων στην απομάκρυνση υδατίνων ρυπαντικών φορτίων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2003*
- *Γκέκας Β., Πρωϊμάκη Σ., Προσέγγιση της Αναντίστρεπτης Θερμοδυναμικής, Φαινόμενα Μεταφορά για Μηχανικούς Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2000*
- *Κουλουμπή Ν., Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Τζιόλα, 2003*
- *Μανασσής Μήτρακας, "Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού", Θεσσαλονίκη, 2002*
- *Ξιάρχος Ι., Συμβολή στον χαρακτηρισμό των μεμβρανών: εκτίμηση της υδροφοβικότητας με χρησιμοποίηση διαλυμάτων επιφανειακά ενεργών ουσιών, διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006*
- *Παππά Γ., Υγειονομική σημασία των χημικών παραμέτρων στο πόσιμο νερό, Υπουργείο Υγείας και Πρόνοιας, Αθήνα, 2001*
- *GE Water Technology, "Application of Membrane Technology for the Recovery and Reuse of Water",* www.gewater.com